ZEITSCHRIFT
FÜR
PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN'T HOFF

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN · C. DRUCKER · G. JOOS · F. SIMON

ABTEILUNG B:

CHEMIE DER ELEMENTARPROZESSE AUFBAU DER MATERIE

SCHRIFTLEITUNG:

M. BODENSTEIN · G. JOOS · F. SIMON

10. BAND, HEFT 4/5

MIT 35 FIGUREN IM TEXT



LEIPZIG 1930 · AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

Ausgegeben November 1930

Printed in Germany

Inhalt.

Seite

Fritz Weigert, Bemerkungen zu einer Photochemie der assoziierten Zustände. (Eingegangen am 20. 9. 30) 241

Adolf Parts, Die Dipolmomente von Naphthalin und seinen Monohalogensubstitutionsprodukten. (Mit 1 Figur im Text.) (Eingegangen am 23. 8. 30) 264

H. W. Thompson, Die Verbrennung von Schwefelkohlenstoff mit Sauerstoff. (Mit 8 Figuren im Text.) (Eingegangen am 2. 8. 30) 273

W. Seith und *A. H. W. Aten jr.*, Über das Verhalten radioaktiver Beschläge beim Erhitzen. (Mit 2 Figuren im Text.) (Eingegangen am 18. 9. 30) . 296

Teiji Ichikawa, Die photochemische Vereinigung von Chlor und Wasserstoff. II. (Mit 13 Figuren im Text.) (Eingegangen am 21. 6. 30) 299

R. O. Herzog, Zur kinetischen Theorie der Flüssigkeit. (Eingegangen am 24. 9. 30) 337

Peter Wulff und *Hugh Keith Cameron*, Dichte und Lichtbrechung der kristallisierten Ammoniumhalogenide. (Mit 2 Figuren im Text.) (Eingegangen am 21. 9. 30) 347

K. Eckling und *O. Kratky*, Röntgenhistologische Untersuchungen. I. Texturbestimmung an Ramie-Einzelfasern mit Hilfe der Röntgen-Mikromethode. (Mit 3 Figuren im Text.) (Eingegangen am 4. 10. 30) 368

K. Herrmann, *O. Gerngross* und *W. Abitz*, Zur röntgenographischen Strukturerforschung des Gelatinemicells. (Mit 6 Figuren im Text.) (Eingegangen am 24. 9. 30) 371

Aristid v. Grosse, Die Basis der chemischen Atomgewichte. Ein Vorschlag. (Eingegangen am 28. 9. 30) 395

Bei der Schriftleitung eingegangene Arbeiten:

Géza Schay, Hochverdünnte Flammen von Alkalimetalldämpfen mit Halogenwasserstoffen. (Mit 11 Figuren im Text.) (Eingegangen am 16. 10. 30.)

Hans Joachim Schumacher und *Gerhard Sprenger*, Zum thermischen und photochemischen Ozonzerfall. (Eingegangen am 10. 6. 30.)

A. Kowalsky, Entzündung von Knallgas durch elektrische Funken. (Mit 2 Figuren im Text.) (Eingegangen am 20. 10. 30.)

O. Kratky und *S. Kuriyama*, Über Seidenfibroin III. (Mit 7 Figuren im Text.) (Eingegangen am 25. 10. 30.)

G. Veszi, Reflexion und Verweilzeit von Metallatomen an Ölflächen. (Mit 8 Figuren im Text.) (Eingegangen am 27. 10. 30.)

Eduard Hertel und *Hans Kleu*, Die Struktur einer organischen Molekülverbindung. (Mit 5 Figuren im Text.) (Eingegangen am 27. 10. 30.)

Eduard Hertel und *Georg H. Römer*, Der strukturelle Aufbau organischer Molekülverbindungen mit zwei- und eindimensionalem Abwechslungsprinzip. (Mit 3 Figuren im Text.) (Eingegangen am 27. 10. 30.)

Eduard Hertel und *Georg H. Römer*, Die Struktur chinoider Verbindungen und einer chinhydronartigen Molekülverbindung. (Mit 2 Figuren im Text.) (Eingegangen am 27. 10. 30.)

Bemerkungen zu einer Photochemie der assoziierten Zustände.

Von

Fritz Weigert[1].

(Eingegangen am 20. 9. 30.)

Assoziierte Systeme, die durch VAN DER WAALSsche Kräfte zusammengehalten sind, werden auf ihre mögliche Veränderung im Licht im Anschluss an die Überlegungen FRANCKS über die photochemische Dissoziation nichtpolarer Moleküle untersucht. Es werden die Bedingungen diskutiert, unter denen die Anregung des Elektronensystems einzelner Moleküle der assoziierten Komplexe und Micellen zu ihrer partiellen Auflockerung führen kann. Die speziellen Erscheinungen, die je nach den Versuchsbedingungen zu erwarten sind, werden im zweiten Teil zur Erklärung einer Reihe von Lichtwirkungen verwertet, die von der bisher ausschliesslich diskutierten Molekularphotochemie nicht gedeutet werden können. In allen diesen Fällen liegen also „Photomicellarprozesse" vor, die sehr verbreitet zu sein scheinen.

A. Allgemeine Diskussion.

I. Vorbemerkungen.

Unter assoziierten Zuständen verstehen wir ganz allgemein Molekularsysteme, die durch VAN DER WAALSsche Kräfte zusammengehalten sind. Um etwas über die Wirkung des Lichtes in derartigen Systemen aussagen zu können, müssen wir uns nach ähnlichen Fällen aus der Molekularphysik umsehen. Hierfür eignen sich die Überlegungen FRANCKS[2]), wie man auf Grund der Potentialkurven voraussehen kann, ob ein zweiatomiges Molekül, dessen Elektronensystem angeregt wird, in seine Bestandteile dissoziiert oder nicht. In dieser Arbeit betrachtete FRANCK die Bindung der Halogenmoleküle, die ersten Beispiele für eine tatsächlich eintretende Dissoziation, als durch die gleichen Kräfte bewirkt, die auch in der VAN DER WAALSschen Zustandsgleichung eine Rolle spielen. Sie wurden als „unecht gebundene Moleküle" bezeichnet. Vom heutigen Standpunkt unserer Erkenntnis ist die Bindung in derartigen Molekülen nicht durch VAN DER WAALSsche Kräfte bedingt, sondern durch „quantenmechanische Austauschenergien" (HEITLER und LONDON[3]), und man bezeichnet sie besser als „nichtpolar" gebunden. Das Gemeinsame für

[1]) Den Herren Kollegen E. HÜCKEL und G. JOOS verdanke ich mannigfache Aufklärungen. [2]) J. FRANCK, Z. physikal. Ch. **20**, 144. 1926. Vgl. auch die neuen Arbeiten bei J. FRANCK, Z. Elektrochem. **36**, 581. 1930. [3]) W. HEITLER und F. LONDON, Z. Physik **44**, 455. 1927.

beide Arten von Bindungsenergien liegt in der Existenz von Potentialkurven für den normalen und angeregten Zustand der Systeme, welche ein Minimum für einen bestimmten Abstand der Kerne des Moleküls besitzen. (Vgl. Zusatz bei der Korrektur am Schluss.)

Wir wollen uns hier nicht mit stöchiometrisch zusammengesetzten Molekülen, sondern mit Komplexen beschäftigen, in denen viele Einzelmoleküle durch die van der Waalssche Molekularattraktion zusammengehalten werden und untersuchen, ob durch Strahlungsabsorption in solchen Systemen etwas anderes geschehen kann als eine einfache Erwärmung. Da die Molekularattraktion in gasförmigen Systemen nur bei höheren Drucken und tiefer Temperatur merklich, hauptsächlich aber in flüssigen und festen Systemen auftritt, sind wir von vornherein nicht imstande, die Analyse der Bandenspektren für quantitative Aussagen heranzuziehen. Qualitativ können wir aber aus der sehr allgemeinen Erfahrung, dass durch Erwärmung die assoziierten Zustände sich auflösen, auf ähnliche Effekte bei der Zuführung von Energie in anderer Form schliessen. Es ist daher zu untersuchen, wie die Energie von sichtbarem und ultraviolettem Licht, das auf die Elektronensysteme der Einzelmoleküle wirkt, umgewandelt werden kann.

Die Veranlassung sich mit solchen Systemen etwas näher zu beschäftigen, ist durch die Tatsache gegeben, dass eine sehr grosse Anzahl quantitativer und qualitativer Lichtwirkungen in festen Systemen existiert, die in den letzten Jahren eingehend untersucht worden sind[1]) und die keine andere Deutung zulassen, als dass es sich hier um „Photomicellarprozesse“ handelt[2]), die durchaus anders verlaufen als die „Photomolekularprozesse“, mit denen sich die theoretische Photochemie bisher ausschliesslich beschäftigt hat. Unter einer Micelle verstehen wir hier einen Molekularhaufen, der durch van der Waalssche Kräfte zusammengehalten wird. Wir diskutieren im folgenden zunächst einfache, nicht immer realisierbare Systeme.

II. Zuführung von Strahlungsenergie zu homogenen Komplexen.

Als einen homogenen Komplex definieren wir einen isotropen Molekularhaufen konstanter mittlerer Dichte, wie er etwa innerhalb einer Flüssigkeit oder in einem isotropen Glas und Kristall realisiert ist. Im gasförmigen Zustand ist er nicht wirklich herstellbar.

---

[1]) F. Weigert, Mitteilungen über Photodichroismus, Photoanisotropie und Farbenanpassungen seit 1919. Literatur auf S. 251. [2]) F. Weigert, Z. wiss. Phot. **29** (Schaum-Band), 197. 1930. Physikal. Z. **31**, 806. 1930.

a) Die Einzelmoleküle absorbieren wie im verdünnten Gaszustand. Im gasförmigen und flüssigen Zustand findet die Energieübertragung durch Stösse zweiter Art, im festen Zustand durch Schwingungen statt und führt zur Erwärmung des Gesamtkomplexes. Wenn die FRANCKschen Bedingungen zur Dissoziation der Einzelmoleküle erfüllt sind, treten auch chemische Veränderungen ein, die sich aber nicht von den Photomolekularprozessen unterscheiden.

b) Die Einzelmoleküle absorbieren mit gegenseitiger Deformation der Elektronensysteme.

Der Komplex ist gewissermassen ein sehr grosses nicht polar gebundenes Molekül, das bei Absorption eines Energiequants in ein angeregtes und eine grosse Anzahl unangeregter Moleküle innerhalb der Wirkungssphäre des absorbierenden Moleküls in einem Primärakt auseinanderfliegt.

Dieses Auseinanderfliegen mit kinetischer Energie kann man sich, auch ohne die quantitative Kontrolle durch die Bandenspektren, in derselben Weise mechanisch vorstellen, wie es FRANCK (loc. cit.) für den ersten Fall seines bekannten Schemas[1]) über die mögliche Dissoziation eines Moleküls in einem Elementarakt durchführt. FRANCK betrachtet die Potentialkurven des normalen und angeregten Moleküls. Wenn die Dissoziationsarbeit für das normale Molekül grösser ist als für das angeregte, wenn also der Gleichgewichtsabstand der Kerne im Minimum der Potentialkurven im ersten Fall der kleinere ist, gewinnt das Molekül im allgemeinen bei Anregung des Elektronensystems potentielle Schwingungsenergie, die sich sofort in kinetische Energie umsetzen und zum Auseinanderfliegen der Molekülteile führen kann.

Die Einzelmoleküle eines durch Molekularassoziation zusammengehaltenen Komplexes befinden sich nun gleichfalls in einem dauernden Schwingungszustand um mittlere Gleichgewichtsabstände wie die Einzelatome eines Moleküls. Falls bei Anwesenheit eines angeregten Moleküls innerhalb des assoziierten Molekularhaufens die VAN DER WAALSschen Kräfte abnehmen, wodurch die mittleren Gleichgewichtsabstände wachsen, vergrössert sich bei der praktisch momentanen Anregung zunächst die potentielle Schwingungsenergie, und unmittelbar darauf fliegt der Molekularhaufen auseinander[2]). Dies führt zu einer „Auflockerung" des Komplexes in der Umgebung

[1]) Die anderen Fälle, besonders der dritte, bei dem die Bindungsenergie des Moleküls mit der Anregung wächst, kommen für eine Übertragung auf die Assoziationskomplexe praktisch wohl kaum in Betracht. [2]) Vgl. Zusatz am Schluss.

des absorbierenden Moleküls. Die zum Zerfall der Assoziationskomplexe erforderliche Energiemenge ist viel kleiner als die Dissoziationsarbeit eines Moleküls. Sie liegt maximal in der Grössenordnung der Verdampfungs- und Sublimationswärme. Hierbei ist jedoch zu berücksichtigen, dass die Energie eines einzelnen Lichtquants in kinetische Energie einer grossen Anzahl von Einzelmolekülen umgesetzt wird, so dass die Verhältnisse quantitativ noch nicht zu übersehen sind.

c) Zugesetzte Fremdstoffe absorbieren ohne gegenseitige optische Beeinflussung.

Die Energieübertragung findet in derselben Weise wie bei a) statt. Bei chemischer Veränderung der Moleküle des Komplexes liegt eine Sensibilisation vom Typus der von Cario und Franck aufgefundenen vor.

d) Zugesetzte absorbierende Fremdstoffe und die Komplexmoleküle deformieren sich gegenseitig.

Die Energieübertragung findet nach b) statt. Der Komplex fliegt innerhalb der Deformationssphäre des absorbierenden Fremdmoleküls in ein angeregtes Fremdmolekül und viele unangeregte Moleküle des Komplexes in einem Primärakt auseinander. Die Auflockerung ist auf die Umgebung des absorbierenden Fremdmoleküls beschränkt.

e) Zugesetzte Fremdstoffe absorbieren selbst nicht, deformieren aber die Moleküle des Komplexes oder zugesetzte absorbierende Fremdstoffe, oder heben die Deformation auf.

Die Energieübertragung findet nach b) und d) statt. Die Wirkungssphäre und die Stärke der Komplexauflockerung wird gegen b) und d) vergrössert oder verkleinert.

f) Auch in den Fällen b), d) und e) können unter geeigneten Bestrahlungsbedingungen, besonders im Ultraviolett, normale Photomolekularprozesse nebenher ablaufen.

III. Einfluss der Dichte der homogenen Komplexe.

a) Für die Fälle IIa und IIc ist kein Einfluss der Dichte der Komplexmoleküle und der zugesetzten gefärbten Fremdstoffe auf die Lichtwirkung zu erwarten, weil wegen der als fehlend angenommenen gegenseitigen Deformation das Beersche Gesetz gültig ist.

b) Für die Fälle IIb, IId und IIe ist dagegen wegen der Ungültigkeit des Beerschen Gesetzes ein starker Einfluss der Dichte zu erwarten. Da im allgemeinen mit zunehmender Deformation eine Ver-

schiebung des Absorptionsmaximums nach langen Wellen eintritt, verschiebt sich auch das Empfindlichkeitsspektrum für die unter II diskutierten Strahlenwirkungen mit zunehmender Dichte der Lagerung der Moleküle nach Rot. Durch deformationsverringernde Zusätze nach IIe können anomale Wirkungen auftreten.

IV. Primäre optische Effekte.

a) In den Fällen IIa und IIc ist die Auflockerung der Komplexe durch Vergrösserung der Translationsenergie der Einzelteilchen immer eine sekundäre, durch Stösse oder Schwingungen von dem absorbierenden Molekül übertragene. Da das Beersche Gesetz als gültig angenommen wurde, wird dadurch keine Veränderung der Absorption bewirkt. Chemische Veränderungen der Einzelmoleküle in einem Photomolekularprozess nach IIa oder Sensibilisierungen nach IIc können natürlich die optischen Eigenschaften verändern.

b) In den Fällen IIb, IId und IIe sind dagegen primäre starke optische Veränderungen zu erwarten, deren Beobachtbarkeit allerdings vom Zustand des assoziierten Systems abhängt. Wenn in Gasen bei der Auflockerung der Komplexe durch Strahlung eine Gegenwirkung gegen die van der Waalsschen Kräfte eintritt, wird sich wegen der leichten Beweglichkeit der Einzelmoleküle ein stationärer Zustand einstellen, der sich nur sehr wenig von dem Dunkelzustand unterscheidet und einer schwachen Erwärmung entspricht. Ebenso werden in Flüssigkeiten die aufgelockerten Komplexe wegen des hohen Kohäsionsdrucks nach der Strahlungsabsorption wieder zusammenfallen, und im allgemeinen wird die Gesamtwirkung lediglich in einer schwachen Temperaturerhöhung und ihren geringen Wirkungen auf die optischen Eigenschaften bestehen.

c) In festen Systemen kann dagegen die Auflockerung des Komplexes durch das primäre Auseinanderfliegen der Einzelmoleküle bei Abwesenheit elastischer Gegenwirkungen erhalten bleiben, da dann die van der Waalsschen Kräfte zu schwach sind, um eine Rückbildung der Komplexe zu bewirken. Dadurch wird in der unmittelbaren Umgebung des absorbierenden Moleküls die Dichte des Komplexes geringer und in weiterem Abstand grösser. Wegen der Ungültigkeit des Beerschen Gesetzes in diesen deformierenden Systemen sind merkliche dauernde Veränderungen der Absorption und Lichtbrechung zu erwarten, und zwar wird im allgemeinen der Effekt der Auflockerung und Dichteverringerung überwiegen, der zu einer

Verkleinerung der Absorption im langwelligen und einer Verstärkung im kurzwelligen Gebiet führt.

d) Da in den hier betrachteten Fällen mit gegenseitiger Deformation benachbarter Moleküle die Auflockerung des Komplexes unmittelbar mit dem Absorptionsakt gekoppelt ist, ist eine bevorzugte Wirkung der Schwingungsrichtung des Lichtes möglich, die bei allen sekundären Energieübertragungen, wie sie unter IIa, IIc und IVa diskutiert wurden, notwendig verwischt werden muss[1]). Der vor einigen Jahren aufgefundene Effekt des linear polarisierten Lichtes (vgl. Abschnitt B) hat gezeigt, dass in der Tat ein System, das den hier diskutierten Bedingungen entspricht, im polarisierten Licht anisotrop wird, und dass die optische Achse in der Schwingungsrichtung des Lichtes liegt. Wir folgern hieraus, dass die aufgelockerte Sphäre in unmittelbarer Nachbarschaft des absorbierenden Moleküls eine ellipsoidartige Gestalt hat mit der Hauptachse in Richtung des Lichtvektors. In dieser Richtung ist dann die Dichte am stärksten verringert, und wir beobachten positiven Dichroismus für die langwelligen und negativen für die kurzwelligen Strahlen.

e) Dies gilt bei den Fällen IId und IIe auch für das Absorptionsgebiet des zugesetzten deformierbaren und deformierenden Fremdstoffes, trotzdem die Auflockerung fast ausschliesslich für die Moleküle des durch VAN DER WAALSsche Kräfte gebildeten Komplexes eintritt. Der Fremdstoff wird bei der Auflockerung „mitgenommen". Da für die Messung der Extinktionsveränderung und des Dichroismus hauptsächlich die Veränderung des Extinktionsspektrums durch den Deformationseffekt des Fremdstoffes in Betracht kommt, ist zu erwarten, dass die optischen Effekte im Beginn der Bestrahlung am stärksten sind und schnell auf einen kleinen Betrag absinken, wenn die VAN DER WAALSschen Kräfte weitgehend aufgehoben sind.

f) Für die hier betrachteten homogenen Komplexe wirken alle Wellenlängen innerhalb des Deformationsintervalls in gleicher Weise. Die Veränderung ist ein allmählicher Übergang vom Extinktionsspektrum für den Zustand starker Molekularattraktion zu dem bei weitgehend aufgehobener Attraktion. Die Effekte der verschiedenen Frequenzen unterscheiden sich nur quantitativ. Die dichrometrischen Messungen bei Einstrahlung von linear polarisiertem Licht geben ein

[1]) Vgl. hierzu A. C. G. MITCHELL, J. Frankl. Inst. **209**, 747. 1930. Physikal. Ber. **11**, 1, 895, 2030. 1930. MITCHELL findet, dass die sensibilisierte *Hg—Cd*-Fluorescenz in einem Magnetfeld unpolarisiert ist.

Mass für die Extinktionsveränderung. Ihr Verlauf im Spektrum braucht nicht parallel dem Gesamtextinktionsspektrum des Systems vor der Erregung zu verlaufen, weil dieses sich aus der Eigenabsorption der Moleküle und den deformierten Anteilen zusammensetzt, während die Veränderung sich hauptsächlich auf den Deformationsanteil bezieht.

g) In reinen Kristallen, die zur Gruppe IIb gehören, gelten die vorher unter IVc erwähnten Bedingungen der Abwesenheit elastischer Gegenwirkungen nicht. Wir müssen daher folgern, dass in Kristallen, deren Einzelmoleküle sich gegenseitig deformieren, was in erster Linie für die Molekülgitter zutreffen wird, eine primäre Auflockerung nur unter besonderen Bedingungen erhalten bleibt, in den meisten Fällen aber nur zur Anregung elastischer Gitterschwingungen und zur Erwärmung führen wird. Dagegen kann im Fall IId und IIe bei Gegenwart geringer Spuren von Fremdstoffen, deren Elektronensystem durch die Kristallmoleküle deformiert werden oder sie selbst deformieren, eine dauernde Auflockerung in der Umgebung des Fremdmoleküls erhalten bleiben. In diesem Falle sind die Systeme aber nicht mehr als streng homogen zu betrachten.

h) Neben den im vorstehenden diskutierten primären optischen Veränderungen der Attraktionskomplexe können unter geeigneten Bedingungen auch die bei IIf erwähnten direkten photochemischen Veränderungen der Einzelmoleküle (Photomolekularprozesse) auftreten, die sekundäre optische Effekte hervorrufen können.

V. Folgeprozesse.

a) Die Grundvorstellung der vorliegenden Diskussion über die wichtigeren Fälle IIb, d und e war, dass durch Zuführung von Lichtenergie eine Gegenwirkung gegen die van der Waalsschen Kräfte ausgeübt wird, die Molekularattraktion also teilweise aufgehoben wird. Dass bei leicht beweglichen gasförmigen und flüssigen Einzelmolekülen die Attraktion sofort wieder wirksam wird, so dass, abgesehen von gleichzeitigen photochemischen Molekularprozessen, keine dauernde Veränderung und Nachwirkung eintritt, wurde schon im vorigen Abschnitt unter b) erwähnt.

b) Es ist aber nicht ausgeschlossen, dass in den vorübergehend aufgelockerten, also energiereicheren Komplexen, unter denen sich auch ein angeregtes Molekül befindet, eine chemische Reaktion reaktionsfähiger Moleküle eingeleitet wird.

c) Eine weitere, unter bestimmten Bedingungen in Systemen mit leicht beweglichen Molekülen zu erwartende Folgewirkung ist das Auftreten von Strahlung, besonders in den Fällen IId. Wenn in der Umgebung eines gelösten Farbstoffmoleküls eine kurzdauernde Auflockerung der assoziierten Lösungsmittelmoleküle eintritt, wodurch die Deformation des Elektronensystems des Farbstoffes verringert wird, kann beim sofort darauf eintretenden Zusammenfallen des Systems infolge des starken Kohäsionsdruckes eine sekundäre Strahlung emittiert werden, die natürlich längere Wellenlängen enthalten muss, als das absorbierte Licht.

d) Das Hauptgebiet für das Auftreten von Folgewirkungen sind aber wieder die Komplexauflockerungen in festen Systemen, weil sie bei Abwesenheit elastischer Gegenwirkungen lange Zeit erhalten bleiben können. Der primäre Effekt, der, wie wir gesehen haben, zu einer deutlichen optischen Veränderung des Systems führt, ist rein mechanischer Natur, wenn man von der Anregung des eigentlich absorbierenden Moleküls absieht, die sehr schnell wieder zurückgeht. Die optischen Veränderungen mit langer Lebensdauer sind also ein Anzeichen für das Vorhandensein aufgelockerter Komplexe, die bei Erregung mit linear polarisiertem Licht ellipsoidförmige Gestalt haben. Es sind also jetzt latente VAN DER WAALSsche Kräfte vorhanden, die sehr lange Zeit aufgespeichert bleiben können.

Wenn man in ein solches belichtetes System leicht diffundierbare und bewegliche Moleküle nachträglich einführt, können die VAN DER WAALSschen Kräfte wieder wirksam werden und zu lokalen Konzentrationsvergrösserungen der eingeführten Moleküle und unter geeigneten Bedingungen zu chemischen Reaktionen führen, die bei Abwesenheit fortschreitender Ketten streng auf das Auflockerungsgebiet begrenzt sind. Es liegen induzierte „Entwicklungseffekte" vor, die bei Primärerregung mit linear polarisiertem Licht auch anisotrop sein können.

e) Aus denselben Gründen, die im IV. Abschnitt besprochen wurden, haben auch für diese induzierten Wirkungen in den homogenen Assoziationskomplexen die verschiedenen Frequenzen der absorbierten Strahlung keinen spezifischen Einfluss.

VI. Einfluss der Struktur der Komplexe.

a) Im allgemeinen Fall sind die durch Molekularattraktion gebildeten Komplexe nicht homogen, sondern sie besitzen eine Struktur.

Wir interessieren uns besonders für eine kugelförmige Struktur, wie bei einer Gaskugel, deren Dichte im Kern am grössten ist und nach den äusseren Zonen asymptotisch nach Null abnimmt. Eine solche Struktur besitzen offenbar die in steter Bildung und Auflösung befindlichen Assoziationskomplexe in Gasen bei hohem Druck und tiefer Temperatur, falls die Einzelteile nicht zu homöopolaren und heteropolaren stöchiometrischen Molekülen zusammentreten. In reinen Flüssigkeiten und echten Lösungen von Nichtelektrolyten ohne besondere Deformationswirkung ist wohl keine ausgesprochene Struktur anzunehmen, während Ionen mit ihren Hüllen eine kugelförmige Struktur besitzen. Ganz ausgesprochene Gaskugel-Struktur besitzen aber die Micellen kolloid-disperser Lösungen, bevor sie sich zu grösseren kompakten Teilchen zusammengeschlossen haben. Hierbei wollen wir nur den Idealfall der kugelförmigen Micellen betrachten, der natürlich ohne weiteres auf gestreckte oder scheibchenförmige Micellen, sowie auf Faserstrukturen zu übertragen ist. Unsere „Micellen" entsprechen etwa der Definition von COTTON und MOUTON, DUCLEAUX und ZSIGMONDY, sind aber nicht mit den Micellen von NÄGELI, die eine „kompakte Struktur" haben, identisch[1]).

Die Struktur einer durch VAN DER WAALSsche Kräfte zusammengehaltenen Micelle ändert im Prinzip nichts an den in den vorigen Abschnitten IV und V diskutierten primären und induzierten Lichtwirkungen. Es ergeben sich aber einige neue Erscheinungen, die die Photomicellarprozesse in besonders charakteristischer Weise von den Photomolekularprozessen unterscheiden.

b) Für die Fälle IIa und IIc bleiben die zu erwartenden Lichtwirkungen dieselben wie nach der Diskussion in den Abschnitten III bis V. Dagegen bedingt für die Fälle IIb, IId und e die variable Dichte in einer Micelle nach Abschnitt III, dass das Absorptionsspektrum für alle Zonen der Kugel verschieden ist. Und zwar ist, wenn die Dichte im Innern maximal ist, in diesem Gebiet die Absorption am weitesten nach langen Wellen verschoben. Das Absorptionsmaximum liegt also in jeder Zone an einer anderen Stelle und verschiebt sich von innen nach aussen von langen zu kurzen Wellen.

c) Wenn jetzt Strahlung einer bestimmten Farbe von der Micelle absorbiert wird, findet die primäre Auflockerung im Beginn der Erre-

[1]) Bei früheren Diskussionen der Micellarstruktur wurde allerdings auf ein NÄGELIsches „Micell" hingewiesen. Für dieses wurden aber Eigenschaften vorausgesetzt, die einer „Micelle" zukommen.

gung vorwiegend in der Zone statt, für welche das Absorptionsmaximum mit der Erregungsfarbe übereinstimmt. Dadurch wird die Deformation verringert und die Abnahme der Extinktion, oder bei Erregung mit linear polarisiertem Licht der positive Dichroismus ist am stärksten für die Erregungsfarbe. Dies ist eine „physiologische“[1]) oder „dichrometrische“[2]) „Farbenanpassung“. Bei fortgesetzter und stärkerer Belichtung geht die Absorption und Wirkung auch auf solche Zonen über, für welche die Erregungsfarbe nicht maximal absorbiert wird. Die Farbenanpassung verschlechtert sich also im Verlauf der Erregung.

d) Die stärksten Wirkungen dieser Art sind in Systemen nach IId bequemer zu beobachten als nach IIb, da in diesen die Gesamtzahl der in der Micelle assoziierten Moleküle häufig zu gross und die Absorption zu stark wird, um die Farbenanpassung zu erkennen. Wenn dagegen die Hauptmasse der Micelle ungefärbt ist und eine schwache Färbung nur durch geringe Mengen eines deformierbaren und deformierenden Fremdstoffes bewirkt wird, der bei der Auflockerung der Micelle „mitgenommen“ wird, sind merkliche physiologische und dichrometrische Farbenanpassungen zu beobachten.

e) Sekundär ist noch folgendes zu erwarten. Da bei den strukturierten Micellen im Gegensatz zu den früher betrachteten homogenen Komplexen durch Einstrahlung monochromatischer Strahlung sich nicht die ganze Micelle, sondern nur eine bestimmte Zone, deren Absorptionsmaximum mit der Erregungsfarbe übereinstimmt, auflockert, muss in anderen Teilen der Micelle eine Verdichtung eintreten. Dadurch verändern sich die ganzen Absorptionsverhältnisse innerhalb der Micelle stark gegen den unerregten Zustand, und man muss erwarten, dass eine fortgesetzte Bestrahlung der schon veränderten Micelle andere Effekte hat, als die Anfangserregung. Die Wirkung ist also nicht einfach proportional der Energie. Ebenso ist zu erwarten, dass sich das System, nachdem es zunächst mit einer Farbe erregt wurde, gegen eine andere Farbe anders verhält als ohne Vorerregung. Verschiedene Strahlenarten addieren sich also nicht einfach in ihrer Wirkung bei gemischter oder sukzessiver Einwirkung.

f) Die Zonen der im V. Abschnitt besprochenen induzierten Folgewirkungen sind natürlich bei strukturierten Micellen durch die Zonen der primären Auflockerung bedingt, da nach Va im allgemeinen die

---

[1]) Die Farbenanpassung kann direkt mit dem Auge beobachtet werden. [2]) Die Farbenanpassung kommt nur in der Veränderung des Dichroismus im Spektrum zum Ausdruck.

chemischen Nachwirkungen auf das aufgelockerte Gebiet beschränkt sind. Wir müssen daher auch unter geeigneten Bedingungen quantitative und qualitative Unterschiede der induzierten Effekte bei Primärerregung mit verschiedenen Spektralgebieten erwarten. Ebenso treten die Anomalien von VIe auf. Sie werden wohl in allen Fällen am besten optisch mit feinen Hilfsmitteln erkannt werden können, falls durch die nachträgliche chemische Reaktion eine Färbung innerhalb der Micelle auftritt.

g) Immer können auch, besonders im Ultraviolett, normale Photomolekularvorgänge gleichzeitig ablaufen. Das Hauptgebiet der Photomicellarprozesse ist scheinbar gerade das wichtige sichtbare Spektrum.

B. Einige spezielle Beispiele für die Photochemie der assoziierten Systeme.

Das Auftreten von Lichtwirkungen, die von der Molekularphotochemie nicht erwartet und nicht erklärt werden können, wurde an optisch sehr einfachen, chemisch aber ziemlich komplizierten, festen Schichten aufgefunden und am eingehendsten untersucht. Es handelt sich um photographisch wichtige Systeme, die hier kurz zusammenfassend von den neuen Gesichtspunkten aus behandelt werden sollen[1]). Ihre eingehende Diskussion ist bei früherer Mitteilung der experimentellen Einzelheiten entweder schon geschehen oder soll bei späteren, spezielle Probleme betreffenden Abhandlungen durchgeführt werden.

I. Halogensilberhaltige Systeme.

a) Im Anfang wurden die sogenannten „photographischen Auskopieremulsionen“ untersucht: In einer Gelatinelösung bildet sich bei Gegenwart von überschüssigem Silbernitrat und von organischen Säuren aus Silber- und Chlorionen Chlorsilber, das sich nur langsam zu Kristallen zusammenlagert. Als eine Vorstufe bleiben amorphe Chlorsilbermicellen in der erstarrten und getrockneten Gallerte erhalten, so dass eine praktisch vollkommen durchsichtige und farblose Schicht resultiert. Im Licht färbt sich die Schicht durch sehr fein verteiltes metallisches Silber rotviolett. Dieser Vorgang wird als „Anlaufen“ bezeichnet. Die angelaufene Schicht zeigt nun in ausserordentlich deutlicher Weise die Erscheinung der Farbenanpassung und

[1]) Die ältere und neuere Literatur ist in der Serie „Photodichroismus und Photoanisotropie“ I bis VII (Z. physikal. Ch. [B] **3** bis **9**, 1929, 1930) zusammengestellt. Hinweise in **9**, 329. 1930.

des Photodichroismus bei „Erregung" mit langwelligem, linear polarisiertem Licht.

Das System enthält, bevor die *AgCl*-Moleküle ins Kristallgitter eingesprungen sind, nach A, VIa strukturierte, praktisch farblose Chlorsilbermicellen, denen durch das Anlaufen Silberatome als gefärbte Fremdstoffe beigemengt sind. Die starke gegenseitige Deformation von Chlorsilber und Silber geht aus Versuchen von SCHOELLER[1]) hervor, der eine qualitative Veränderung des Extinktionsspektrums mit zunehmendem Anlaufen festgestellt hat. Weiter enthalten die Micellen aber die sämtlichen Bestandteile der Emulsion, Gelatine, Silberionen und die anderen Zusätze, die an sich ungefärbt sind, aber nach den Versuchen von SCHOELLER und SCHUBERT[2]) stark deformierend wirken. Das System entspricht also den Bedingungen für A, IIe.

b) Wir können die ursprüngliche angelaufene Auskopieremulsion vereinfachen, indem wir die löslichen Bestandteile durch Auswaschen entfernen. Die Verschiebung des Absorptionsmaximums nach kürzeren Wellen deutet an, dass hierdurch die Deformation verringert wird, und es liegen jetzt Chlorsilbermicellen mit eingelagertem metallischem Silber, sogenannte „Photochloride" vor, also Systeme nach A, IId, wenn wir zunächst von den optischen Wirkungen des Bindemittels absehen.

Mit diesen einfacheren Systemen wurden die unter A, VIc bis A, VIe beschriebenen Effekte sehr deutlich beobachtet. Sie traten besonders stark in rotem Licht auf und zeigten die unter IVd erwähnte Verringerung der Extinktion (oder positiven Dichroismus) für die Erregungsfarbe und den entgegengesetzten Einfluss für die kurzwellige Seite.

c) Die genauesten Messungen konnten wegen der um etwa zwei Zehnerpotenzen empfindlicheren dichrometrischen Beobachtungsmethode bei Erregung mit linear polarisiertem Licht gemacht werden. Hier zeigten die Messungen mit ELVEGÅRD[3]) in reinen monochromatischen Lichtern von Rot bis Blau, eine strenge Farbenanpassung im Anfangsstadium der Erregung, die sich aber nach A, VIc bei weiterer Erregung verschlechterte. Daneben traten noch charakteristische Unterschiede der lang- und kurzwelligen Farben auf, die wir als Farbenanpassungen erster und zweiter Art bezeichneten. Bei der ersten Art

---

[1]) W. SCHOELLER, Diss. Leipzig 1921. [2]) E. SCHUBERT, Diss. Leipzig 1922.
[3]) Loc. cit. IV. Mitteilung. E. ELVEGÅRD, Diss. Leipzig 1929.

waren die positiven Effekte im langwelligen Licht mit negativen auf der kurzwelligen Seite, und bei der zweiten Art die Positivierungen im kurzwelligen Gebiet mit Negativierungen im langwelligen verknüpft. Wir sehen die Deutung hierfür im Sinne der Bemerkungen unter A, VIe in einer sekundären Beeinflussung von Nachbarzonen durch die Auflockerung in der hauptsächlich absorbierenden Micellarzone. In den mittleren grünen Farben wurde eine sehr auffallende Indifferenz der Systeme gegen polarisiertes Licht beobachtet. Es liegt also eine charakteristische Teilung der verschiedenen Farben des sichtbaren Spektrums in drei Gruppen vor, die noch in anderen Fällen aufgefunden wurden. Die Ursache hierfür ist die unter A, VIb diskutierte Struktur der Micellen, deren innerer Teil für die roten langwelligen, deren äussere Zonen für die kurzwelligen und deren mittlere Zonen für die mittleren grünen Farben empfindlich sind.

d) Wenn man aus den photodichroitischen Systemen durch Behandeln der Schichten mit Natriumthiosulfat das Chlorsilber entfernt, wenn man also die Schichten „fixiert", verändert sich die Farbe nach Gelbbraun, ohne dass der Dichroismus vollständig verschwindet. Die mit dieser Farbänderung verbundene Verschiebung des Absorptionsmaximums nach kurzen Wellen weist auf eine weitgehende Verringerung der Deformation der Silberatome hin. Die Schicht ist aber jetzt nicht mehr lichtempfindlich, weil keine assoziierten Micellen mehr vorhanden sind. Die eigentlichen färbenden Silberatome waren ja nach A, IVe und VId bei der ellipsoidförmigen Auflockerung des Attraktionskomplexes nur „mitgenommen" worden und bleiben nach dem Fixieren in ihrer anisotropen Lagerung als Skelett stehen.

e) Eine sehr interessante Erscheinung wurde von Zocher und Coper[2]) aufgefunden, als sie zirkular polarisiertes Licht auf bindemittelfreies Photochlorid einwirken liessen, das durch partielles Chlorierung von Silberspiegeln erhalten wurde. Nach der Erregung waren die Schichten „optisch aktiv" geworden, d. h. sie waren zirkular photodichroitisch und drehten die Ebene des polarisierten Lichtes nach rechts oder links je nach dem Vorzeichen des erregenden zirkular polarisierten Lichtes. Der Effekt wurde im Laboratorium von Cotton von Mathieu[1]) bestätigt. Es ist aber noch nicht gelungen, ihn auch in bindemittelhaltigen Systemen, die den linearen Photodichroismus

[1]) A. Cotton, C. r. **189**, 657. 1929. E. Mathieu, Paris 1930. [2]) H. Zocher und K. Coper, Ber. Berl. Akad. **23**, 426. 1925; Z. physikal. Ch. **132**, 313. 1928.

sehr deutlich zeigen, aufzufinden. Wir haben in diesen bindemittelfreien Schichten Micellen vor uns, die den Bedingungen unter A, IId genügen. Wir halten es für möglich, dass in diesen auch eine schraubenförmige Auflockerung des Chlorsilberkomplexes bei Einwirkung von zirkular polarisiertem Licht eintreten kann, die in den gelatinehaltigen Micellen, in denen die Chlorsilbermoleküle durch das Bindemittel weiter auseinander liegen, sich vielleicht nicht ausbilden kann.

f) Die Eigenschaft von bindemittelfreiem angelaufenem Chlorsilber die Farbentöne auffallender farbiger Lichter anzunehmen, also eine physiologische Farbenanpassung zu zeigen, ist schon sehr lange bekannt[1]). Die Farbenanpassung in grossen gut ausgebildeten Photochloridkristallen wurde qualitativ von Reinders[2]) beschrieben und kürzlich von Hilsch und Pohl[3]) an klaren Chlorsilber-Einkristallen durch exakte photometrische Messungen bestätigt. Angaben, ob unter diesen Bedingungen auch Photodichroismus auftritt, liegen nicht vor.

g) Die in den Abschnitten A, Vd und A, VIf behandelten induzierten chemischen Effekte an primär aufgelockerten Micellen wurden an klaren photographischen Halogensilberemulsionen erhalten, die nachher mit irgendeinem chemischen oder physikalischen Entwickler entwickelt wurden. Diese Emulsionen enthalten Halogensilbermicellen in Gelatine, denen durch die Reduktionswirkung der Gelatine ganz geringe Silbermengen — „Ursilber"[4]) — beigemengt sind. Es liegen also silberarme Photochloridemulsionen nach B, Ib vor, deren Färbung durch das Silber zu schwach ist, um nach einer Erregung Farbenanpassungen und Photodichroismus erkennen zu lassen. Wenn man aber die Schicht, in der die primäre Micellarauflockerung „latent" ist, mit einem photographischen Entwickler behandelt, werden die Halogensilbermoleküle innerhalb der Auflockerungssphäre zu metallischem Silber reduziert. Wir haben jetzt stark gefärbte Gebiete innerhalb der vorher farblosen Micelle, deren Ort durch die bei der Erregung wirkende Farbe, und deren Form und Achsenlage durch die Schwingungsrichtung des erregenden Lichtes bedingt ist.

Auf die zahlreichen Einzelheiten, die sich bei diesen Entwicklungsversuchen ergeben haben, kann an dieser Stelle nicht eingegangen werden. Bei Erregung mit linear polarisiertem Licht trat induzierter

---

[1]) Literatur: Verh. Dtsch. physikal. Ges. **21**, 479. 1919. [2]) W. Reinders, Z. physikal. Ch. **77**, 224. 1911. [3]) R. Hilsch und R. W. Pohl, Z. Physik **64**, 615. 1930. [4]) F. Weigert und F. Lühr, Z. Elektrochem. **34**, 606. 1928. Z. wiss. Phot. **27**, 312. 1930.

Photodichroismus auf, dessen Veränderung mit der Expositionszeit in bezug auf Stärke und Vorzeichen für jedes Spektralgebiet charakteristisch war. Diese Variabilität die wir als „Farbentüchtigkeit“ bezeichneten[1]), entspricht der „Farbenanpassung“ bei den primären Effekten. Aber auch hier konnte die merkwürdige Dreiteilung der Spektralfarben aufgefunden werden, auf welche schon unter B, Ic hingewiesen wurde.

h) Eine Reihe von Versuchen, bei denen verschiedenfarbiges Licht unter variierten Bedingungen einwirkte, ergaben, dass die entwickelten dichroitischen Effekte je nach der Bestrahlungsart vollkommen verschiedene waren[2]). Besonders extreme Verhältnisse traten auf, wenn blaues und rotes Licht gemischt oder in veränderter Reihenfolge verwendet wurde, wobei die Gesamtsumme in allen Fällen natürlich gleich war. Es liegen hier Beispiele für den unter A, VIe erwähnten Fall vor, dass die Wirkungen verschiedener Lichtarten sich nicht einfach addieren. Die Struktur der ganzen Micelle ist durch die Vorbelichtung mit einer Farbe vollkommen verändert worden. Dies ist auch der Grund für die bei allen diesen Versuchen beobachtete Erscheinung, dass selbst einfarbiges Licht nicht einfach proportional der Einwirkungsdauer wirkt, sondern im Beginn der Belichtung am stärksten, worauf schon unter A, IVe und A, VIe hingewiesen wurde.

Wir sehen in dieser fehlenden Proportionalität von einwirkender Energie und Wirkung und in den anomalen Additionseffekten verschiedenfarbiger Lichter die stärksten Stützen für die Vorstellung, dass wir es hier im Gegensatz zu den Photomolekularprozessen mit Photomicellarprozessen zu tun haben, bei denen eine grosse Anzahl von Lichtquanten in einer einzigen Micelle aufgenommen werden kann.

i) Zu diesen Anomalien gehört auch die bei den induzierten Effekten aufgefundene ungleiche Wirkung verschiedener Lichtintensitäten, wenn die gesamte das System treffende Energie dieselbe ist[2]). Auch hierfür bietet die Molekularphotochemie keine Erklärungsmöglichkeit. Da wir ein starkes Absinken der Wirkung mit abnehmender Lichtintensität besonders für die langwelligen roten Farben aufgefunden haben, vermuten wir, dass im Kern der Halogensilbermicellen

[1]) F. Weigert und J. Shidei, loc. cit. VII. Mitteilung. [2]) F. Weigert und J. Shidei, loc. cit. VII. Mitteilung und die demnächst mit F. Stiebel erscheinende VIII. Mitteilung.

die Bedingungen des Abschnitts A, IVc, dass keine elastischen Gegenwirkungen die Micellarauflockerung wieder rückgängig machen, nicht mehr streng gültig sind, sondern dass teilweise der Fall A, IVg vorliegt. In diesen Gebieten grösster Dichte beginnen die Halogensilbermoleküle ins Kristallgitter einzuspringen. Wir glauben, dass bei grosser einstrahlender Quantendichte, also grosser Intensität der Strahlung, die elastischen Gegenwirkungen wirkungsvoller überwunden werden können.

Zum Schluss dieses Abschnitts, der die Grundlage der vom Verfasser vertretenen „Micellartheorie des latenten Bildes" bildet[1]), sei kurz auf ausgesprochene Unterschiede zu den gegenwärtig am meisten diskutierten photographischen Hypothesen hingewiesen. Sie beschäftigen sich fast ausschliesslich mit den Halogensilberkristallen und ihrer Oberfläche. Die Micellarvorstellung verlegt nun den Hauptsitz der Wirkung des photographisch wichtigen sichtbaren Lichts in die amorphe Micellarhülle, welche die Kristalle umgibt, in denen sich höchstwahrscheinlich die Halogensilbermoleküle im nichtpolaren Zustand befinden, ebenso wie es sich nach den Versuchen von Franck und Kuhn[2]) für den Dampfzustand ergeben hat. Der Zustand des Halogensilbers in der Micellarhülle unterscheidet sich also weitgehend von dem Kristallzustand, abgesehen vom Jodsilber, das ja auch in der Photographie eine besondere Stellung einnimmt. Ob ultraviolettes Licht auch innerhalb der Kristalle des Halogensilbers selbst durch lokale Auflockerung im Sinne des Abschnitts A, IVg ein entwickelbares latentes Bild entstehen lässt, ist erst durch weitere Versuche zu entscheiden, bei denen aber leider nicht die experimentellen Erleichterungen des Photodichroismus nutzbar gemacht werden können (vgl. hierzu Abschnitt B, III a, 3).

Die Micellartheorie des latenten Bildes steht weiter im Gegensatz zu der „Silberkeimtheorie" der photographischen Entwicklung, weil diese nicht imstande ist, die Entstehung entwickelten dichroitischen Silbers zu deuten, dessen optische Achse mit der Schwingungsrichtung des Erregungslichtes übereinstimmt. In der auf S. 254 zitierten neuen Arbeit identifizieren Hilsch und Pohl die bei der „Verfärbung" der Halogensilberkristalle entstehenden Farbzentren mit dem latenten photographischen Bild. Es ist wohl kaum daran zu zweifeln, dass diese „Verfärbung" dasselbe ist wie das auf S. 251 erwähnte „Anlaufen", wobei sich fein verteiltes metallisches Silber bildet. Hilsch und Pohl schliessen sich also der „Silberkeimtheorie" an. Die „Micellartheorie" sieht dagegen das latente photographische Bild nicht in photochemisch neu entstandenen Stoffen, sondern in der Entstehung aufgelockerter, also energiereicherer silber- und halogensilberhaltiger Micellen nach A, Vd und A, IVg. Wir betrachten gerade die von Hilsch und Pohl beobachteten Farbenanpassungen als eine weitere Stütze unserer Anschauungen.

---

[1]) F. Weigert, Phot. Korrespondenz **65**, 65. 1929. Z. wiss. Phot. **29** (Schaum-Band), 191. 1930. [2]) J. Franck und H. Kuhn, Z. Physik **43**, 164; **44**, 607. 1927.

II. Farbstoffsysteme.

a) Analoge Effekte wie bei den Photochloriden und den anderen photographischen Emulsionen treten bei Erregung mit linear polarisiertem, einfarbigem Licht in Gelatine- und Kollodiumschichten auf, die mit „lichtempfindlichen" Farbstoffen gefärbt sind[1]). Es liegen hier Micellen nach A, IIb vor, die, abgesehen vom Schutzkolloid, nur die Farbstoffmoleküle enthalten. Wenn man nur schwach gefärbte Schichten untersucht, kann man die dichrometrische Farbenanpassung, die unter B, Ic erwähnten Wirkungen erster und zweiter Art und die anomalen Effekte verlängerter und gemischtfarbiger Belichtung nach B, Ig, h beobachten. Bei starker Erregung treten gleichzeitig induzierte Effekte nach A, Vd auf, da sich über die Farbenanpassung eine unspezifische Veränderung des Farbstoffes, die seinem Extinktionsspektrum parallel geht, lagert. Die primär in polarisiertem Licht ellipsoidförmig aufgelockerten Farbstoffmoleküle in der Micelle bleichen bei Gegenwart von Luftsauerstoff aus. Wir sehen also, dass die bekannte photochemische Farbstoffausbleichung alle Eigenschaften der Photomicellarprozesse hat.

b) Der biologisch wichtige Farbstoff in der Retina des Auges, der Sehpurpur, verhält sich in festen Gelatineschichten vollkommen analog den anderen Farbstoffen und zeigt eine ganz besonders scharfe Farbenanpassung[2]). Die induzierte Ausbleichung (wahrscheinlich durch Hydratation) tritt aber in diesem Falle nicht nur gleichzeitig mit starker Erregung, sondern auch bei kurzer Erregung und Farbenanpassung nach wenigen Stunden im Dunkeln ein. Eine Farbenanpassungskurve mit einem Maximum im Gelb, etwa bei 590 mμ, verwandelt sich in eine Ausbleichkurve des Sehpurpurs mit einem Maximum im Grün bei 530 mμ. Wir haben in diesem Falle des chemisch noch unaufgeklärten Sehpurpurs die photochemisch klarsten Verhältnisse, da die im Abschnitt A, VI diskutierten Vorgänge in bequem zu verfolgendem Tempo vor unseren Augen ablaufen. Bei Erregung mit monochromatischem, polarisiertem Licht tritt die Micellarauflockerung und Farbenanpassung ein, und nach kurzer Zeit bewirkt die latente Molekularattraktion in einem chemischen Prozess die Ausbleichung des Sehpurpurs, wobei die Farbenanpassung verschwindet.

Bei der Übertragung dieses Verhaltens des Sehpurpurs auf das Farbensehen selbst finden wir wieder die Einteilung des sichtbaren

[1]) F. Weigert und M. Nakashima, loc. cit. V. Mitteilung. [2]) F. Weigert und M. Nakashima, loc. cit. VI. Mitteilung.

Spektrums in drei grosse Gruppen im Rot, Grün und Blau, auf die in den Abschnitten B, I c und f hingewiesen wurde. Sie kommt in der bekannten Dreikomponententheorie des Farbensehens von Young-Helmholtz zum Ausdruck, die demnach in der Annahme einer bestimmten Struktur der sehpurpurhaltigen Micellen in der Netzhaut eine Deutung erfährt.

III. Weitere Beispiele.

a) Die in den vorhergehenden Abschnitten besprochenen Versuche haben zahlreiche Beispiele für die aus der Micellarvorstellung abgeleiteten Folgerungen gegeben, so dass wir aus ihnen Regeln aufstellen können, wann eine Lichtwirkung zu den Photomicellarprozessen zu rechnen ist. Hierbei ist zu berücksichtigen, dass es Systeme gibt, die wegen ihres Zustandes die Beobachtbarkeit der einen oder anderen charakteristischen Erscheinungen ausschliessen. Einige seien hier aufgezählt.

1. In leicht beweglichen gasförmigen und flüssigen Assoziationssystemen, die sich in dauernder Auflösung und Neubildung befinden, werden spezifische Wirkungen der verschiedenen Farben, die mit der Struktur des Komplexes zusammenhängen, und eine dauernde Anisotropie bei Erregung mit polarisiertem Licht nicht sehr klar auftreten können.

2. In dispersen Systemen, die feste Micellen in gasförmigem oder flüssigem Dispersionsmittel enthalten, können Farbenanpassungen und induzierte spezifische Wirkungen der Farben vorkommen, während die dauernde Anpassung an die Schwingungsrichtung des erregenden Lichtes wegen der Brownschen Molekularbewegung der dispersen Teilchen verwischt wird.

3. Dasselbe gilt auch für feste, stark getrübte und mikrokristalline Medien, weil das eindringende polarisierte Licht durch vielfache Reflexion praktisch vollständig depolarisiert wird.

In allen Fällen, in denen eine anomale Additivität der Wirkungen verschiedener Farben und eine fehlende Proportionalität von Wirkung und absorbierter Energie beobachtet wird, ist es durchaus wahrscheinlich, dass Micellarvorgänge eine wesentliche Rolle in dem Prozess spielen, falls nicht eine genaue Untersuchung der Kinetik und eine plausible Diskussion des Mechanismus zwingend für einen Photomolekularprozess spricht.

b) Von diesem Standpunkt aus zählen wir mit Sicherheit die Photographie mit Halogensilberemulsion, mit ihren Sensibilisatoren

und Desensibilisatoren, sowie die Farbstoffphotochemie zu den Photomicellarprozessen. Dasselbe gilt für die meisten biologischen Lichtwirkungen. Ebenso gehören hierzu die phototropen Verfärbungen von Kristallen, bei denen eine verschiedenartige Wirkung lang- und kurzwelligen Lichtes immer nachgewiesen ist. Über die photochemischen Chlorreaktionen sind die Versuchsakten ja noch nicht geschlossen. Es ist natürlich sicher, dass sie wesentlich durch die photochemische Dissoziation des Chlormoleküls in zwei Atome eingeleitet und beeinflusst werden. Aber die zahlreichen Anomalien die immer und immer wieder neu auftreten, lassen es auch hier durchaus möglich erscheinen, dass durch VAN DER WAALSsche Kräfte zusammengehaltene Halogenmicellen eine merkliche Rolle spielen. Wir würden hier Wirkungen vor uns haben, die nach A, Vb vorauszusehen sind und die zu den vor vielen Jahren angenommenen „Reaktionskernen" führen[1]).

c) Die im Abschnitt A, Vc diskutierte Strahlungsemission bei der Rückbildung der aufgelockerten Lösungsmittelkomplexe gibt auch für einige Erscheinungen der Fluorescenz von Farbstofflösungen eine Deutung mit Micellarvorstellungen. Hierzu gehört der starke Einfluss des Lösungsmittels auf die Fluorescenzfarbe, die Emission von polarisiertem Fluorescenzlicht bei Erregung mit linear polarisiertem Licht und der Übergang in Phosphorescenz durch Verringerung der Beweglichkeit der zusammenfallenden Komplexbestandteile bei Temperaturerniedrigung und bei Erhöhung der Viscosität des Lösungsmittels. Die LENARDsche Zentrentheorie der Phosphorescenz hat manche Beziehungen zu den hier vorgeschlagenen Anschauungen.

d) Ob die primären Micellarauflockerungen durch Strahlung auch in Beziehung zum BECQUEREL-Effekt und zu anderen lichtelektrischen Effekten steht, kann noch nicht entschieden werden. Die Systeme, in denen der BECQUEREL-Effekt auftritt, photographische und Farbstoffsysteme sind dieselben, in denen sich gerade die Eigenart der Micellarprozesse am reinsten darstellt, so dass vielleicht die im Licht bewirkten Potentialänderungen auch als induzierte sekundäre Erscheinungen aufzufassen sind. Dasselbe könnte auch für einige Teilerscheinungen des GUDDEN-POHL-Effektes gelten, und auch zu dem kürzlich von MARX aufgefundenen lichtelektrischen Effekt[2]) sind äusserlich in der anormalen Wirkung verschiedener gemischter Spektralgebiete starke Analogien zu den Photomicellarprozessen vorhanden.

[1]) F. WEIGERT, Ann. Physik (4) **24**, 246. 1907. [2]) E. MARX und A. E. MEYER, Physikal. Z. **31**, 352. 1930.

e) Die hier diskutierte Grundvorstellung, dass van der Waalssche Kräfte durch Strahlungsaufnahme innerhalb der assoziierten Komplexe aufgehoben werden können, so dass eine lokale mechanische Auflockerung eintritt, ist auch auf Energiezufuhr durch chemische Elementarprozesse zu übertragen, so dass die Energie in festen und halbfesten Systemen unmittelbar in mechanische Energie umgewandelt werden kann. Auf die speziellen Folgerungen dieser Auffassung soll an anderer Stelle eingegangen werden. Es sei nur darauf hingewiesen, dass bei der Quellung von Gelen im Wasser der chemische Elementarprozess eine Hydratation ist, und dass wir hier ein vollkommenes Analogon zu unseren Micellarauflockerungen durch Lichtquanten vor uns haben.

C. Entwicklung der vorstehenden Anschauungen.

Die im ersten Teil A dieser Mitteilung allgemein diskutierten Vorstellungen über die Lichtwirkungen in Assoziationskomplexen, die durch van der Waalssche Kräfte zusammengehalten werden, geben bis in quantitative und qualitative Einzelheiten die Deutung der in den letzten Jahren ausgeführten Versuche in natürlichem und polarisiertem Licht, von denen im Teil B einige Beispiele angeführt wurden.

Die spezielle Vorstellung, dass bei sehr vielen Lichtwirkungen der primäre Vorgang ein mechanischer ist, den wir in der vorliegenden Mitteilung als eine „Auflockerung" der assoziierten Systeme bezeichnen, ist im Grund nichts anderes als die schon von Schultz-Sellack[1]) beobachtete Zerstäubung des Halogensilbers im Licht, die später von zahlreichen Beobachtern und besonders eingehend von Scholl[2]) untersucht wurde. Diese Beobachtung ist die Grundlage der „Zerstäubungstheorie" des latenten photographischen Bildes, die allerdings in ihrer ursprünglichen einfachen Form nicht mehr zur Deutung der photographischen Erscheinungen ausreicht. Mit einer solchen Zerstäubung von Kristallen beschäftigt sich Sheppard in seinem Lehrbuch der Photochemie[3]) und betont ausdrücklich die Möglichkeit einer primären mechanischen Wirkung des Lichts, die in Beziehung zu den elastischen Eigenschaften des Kristalls stehen müsste. In einer kürzlich erschienenen Arbeit kommt Sheppard[4]) wieder auf seine älteren Anschauungen zurück und diskutiert unter quantitativer Berücksichtigung der Gitterenergie der Silberhalogenidkristalle die Möglichkeit der primären photomechanischen Zerstäubung eines Kristalls ohne eine vorübergehende photochemische Veränderung. Vor kurzem diskutierte Pospíšil[5]) eine verstärkte Brownsche Molekularbewegung im Licht als eine direkte mechanische Wirkung der Strahlung. Pospíšil stellte auch eine bevorzugte Wirkung des linear polarisierten Lichtes fest, die aber auffallender Weise in Rich-

---

1) Zitiert bei Eder, Photochemie 1906, S. 122. 2) H. Scholl, Ann. Physik (4) **16**, 193, 417. 1908. 3) S. E. Sheppard, London 1914, S. 331. 4) S. E. Sheppard und W. Vanselow, Z. wiss. Phot. **30**, 121. 1930. 5) V. Pospíšil, Physikal. Z. **31**, 65, 78. 1930.

tung des magnetischen Vektors auftrat. Die nur statistisch festgestellten ziemlich geringen Effekte bedürfen noch einer Bestätigung unter definierteren Versuchsbedingungen.

Etwas ganz anderes als die in ihrer Wirkung ziemlich groben mechanischen Effekte der Kristallzerstäubung waren die hypothetischen mechanischen Strukturänderungen innerhalb assoziierter Komplexe, deren direkten Einfluss auf das Absorptionsspektrum der Systeme und auf sekundäre chemische Effekte der Verfasser mit vielen Beispielen in einer theoretischen Arbeit[1]) diskutierte, in der gewissermassen ein Programm für spätere Versuche aufgestellt wurde. Als sehr wesentliche Grundbedingung für das Zustandekommen von mechanischen Veränderungen durch Belichtung, die wir als „Verschiebungen", „Abstandsveränderungen", „Dilatationen" von Molekulargruppen, und in neuerer Zeit als „Deformationen" und „Auflockerungen" innerhalb der Micellen bezeichneten, wurde schon damals die gegenseitige Deformation der Elektronensysteme benachbarter Molekulargruppen und ihr optischer Einfluss im Sinne der zwischenmolekularen Beeinflussung STARKS[2]) betont, die sich später, besonders in den Händen von FAJANS[3]) als sehr erfolgreich für die Erkenntnis der optischen Eigenschaften der Ionen und von Photomolekularprozessen erwiesen hat.

Das Auffinden des gerichteten Effektes der linear polarisierten Strahlung[4]), der auf Grund dieser Vorstellung vorauszusehen war, machte sie zu einer brauchbaren Arbeitshypothese. Der neue Effekt erlaubte dann mit Hilfe der empfindlichen Messmethodik[5]), besonders noch durch die Anwendung der intensiven monochromatischen Universalfilter nach CHRISTIANSEN[6]) eine so vielseitige und differenzierte experimentelle Untersuchung der Photomicellarprozesse in festen Schichten, dass jetzt eine speziellere theoretische Übersicht möglich ist, wie sie in der vorliegenden Mitteilung versucht wurde, und die dem heutigen Stand unserer Kenntnisse zu entsprechen scheint.

Der Verfasser will jedoch nicht unterlassen darauf hinzuweisen, dass mit dem allmähligen Anwachsen des Versuchsmaterials die Hypothesen zur Deutung der Ergebnisse wechselten. Auch in Zukunft neu auftretende Erscheinungen können natürlich zu weiteren Modifikationen Veranlassung geben.

Unverändert gut haben sich die drei Vorstellungen bewährt: 1. die Notwendigkeit einer optischen Beeinflussung benachbarter Moleküle, 2. die Annahme einer mechanischen Veränderung innerhalb der Micelle, die wegen des Auftretens von Photodichroismus in sehr naher Beziehung zum wirklichen Absorptionsakt der Strahlung stehen muss, und 3. die Annahme einer gaskugelähnlichen Struktur der Micellen. Sie wurden schon eingehend in der erwähnten programmatischen Arbeit[7]) und spezieller in einer späteren Mitteilung[8]) diskutiert, als schon einige Ergebnisse über den Photodichroismus vorlagen.

---

[1]) F. WEIGERT, Z. Elektrochem. **23**, 357. 1917. [2]) J. STARK, Jb. Rad. **12**, 349 bis 440. 1915. [3]) K. FAJANS, Naturwiss. **11**, 165. 1923. [4]) F. WEIGERT, Verh. Dtsch. physikal. Ges. **21**, 479. 1919. [5]) F. WEIGERT, Ann. Physik **63**, 681. 1920. [6]) F. WEIGERT und H. STAUDE, Z. physikal. Ch. **130**, 607. 1927. E. ELVEGÅRD, H. STAUDE und F. WEIGERT, Z. physikal. Ch. (B) **2**, 149. 1929. [7]) Loc. cit. [8]) F. WEIGERT, Z. Physik **3**, 437. 1920.

Die primäre Lichtwirkung glaubten wir aber früher[1]) in dem Übergang eines Elektrons von einem Elektronengeber auf einen benachbarten Elektronenfänger, also in einem inneren lichtelektrischen Effekt, zu sehen. Dadurch würde das System elektrostatisch verändert, und die mechanische Verschiebung der Teilchen führten wir dann auf elektrostatische Abstossungskräfte zurück. Diese lichtelektrische Vorstellung über den Mechanismus des Primärvorgangs wollen wir jetzt auf Grund des neueren experimentellen Materials aufgeben. Hierauf wurde schon vor kurzem hingewiesen[2]). Die Hauptstütze für die Elektronenauffassung schien der Einfluss des Sauerstoffdrucks auf die unspezifische, aber anisotrope Ausbleichung der Farbstoffschichten zu liefern[3]). Die neueren Versuche[4]) haben aber gezeigt, dass hier ein normaler induzierter gerichteter Effekt vorliegt, dessen Existenz früher noch nicht bekannt war. Auch die Ergebnisse von ZOCHER und COPER[5]) mit zirkular polarisiertem Licht machen einen primären inneren lichtelektrischen Effekt sehr unwahrscheinlich, da das Elektron notwendig geradlinig fortfliegen müsste. Kürzlich wurde nun der lineare Effekt von COTTON[6]) mit seinem Rieseneletromagneten untersucht, in dessen Feld eine Krümmung der Elektronenbahnen eintreten müsste, durch die der Photodichroismus verkleinert würde. Es trat aber kein Effekt auf. Wir wollen jetzt nicht mehr die vollkommene Ablösung eines Elektrons von dem absorbierenden Atom als den Primärprozess ansehen, sondern wir glauben, dass primär nur eine Anregung erfolgt, und dass die Ausführungen im Abschnitt A, II b eine mechanische Auflockerung innerhalb der Micellen in einem Elementarakt physikalisch plausibel machen. Man kann sich aber auch die Übertragung der Energie vielleicht als eine Art Vielfachstoss zweiter Art auf ein System von vielen Molekülen vorstellen, die sich während der Absorption des Lichtquants gewissermassen schon „im Stosszustand" befinden. Es ist nicht ausgeschlossen, dass beide Vorstellungen identisch sind.

Die speziellen Erscheinungen, dass die Auflockerung für linear polarisiertes Licht gerichtet und für zirkulares vielleicht sogar schraubenförmig ist, sind immer noch neue und ungeklärte Tatsachen, die wohl nur quantenmechanisch zu deuten sein werden.

Zusammenfassend können wir sagen, dass eine Anzahl von Erscheinungen physikalisch begründet werden konnte, die für molekularassoziierte Zustände charakteristisch sind. Die primären Effekte bestehen in einer häufig optisch nachweisbaren mechanischen Auflockerung von Komplexen und Micellen, die durch VAN DER WAALSsche Kräfte zusammengehalten werden. Sekundär können sich hieran induzierte chemische Effekte anschliessen. Das Auftreten von primärem und induziertem Photodichroismus ist ein Anzeichen dafür, dass die Gestalt der aufgelockerten Sphäre innerhalb der

1) Vgl. z. B. F. WEIGERT, Z. physikal. Ch. **101**, 418. 1922. 2) F. WEIGERT, Z. physikal. Ch. (B) **3**, 388. 1929. 3) F. WEIGERT, Z. Physik **5**, 410. 1921. 4) F. WEIGERT und M. NAKASHIMA, Z. physikal. Ch. (B) **4**, 258. 1929. 5) H. ZOCHER und A. COPER, zitiert auf S. 253. 6) A. COTTON, C. r. **189**, 599. 1929.

Micellen von der Schwingungsform des erregenden Lichtes abhängt, ein Phänomen, das noch nicht erfolgreich physikalisch gedeutet werden konnte. Gerade das Auftreten dieses Photodichroismus, der besonders exakt und leicht zu messen ist, erlaubt aber einen spezielleren Einblick in die Eigenart des Auflockerungsprozesses, wodurch bei weiterem quantitativen Studium Aufschlüsse über die Struktur der assoziierten Systeme und Micellen, über die Natur der optischen Deformation benachbarter Molekülgruppen und wahrscheinlich auch über einige biologische Probleme zu erwarten sind. Neben diesen charakteristischen „Photomicellarprozessen" sind unter geeigneten Bedingungen „Photomolekularprozesse" innerhalb der einzelnen Moleküle der assoziierten Systeme möglich, die sich nicht von den allgemein bekannten unterscheiden.

Zusatz bei der Korrektur. In einer brieflichen Mitteilung war Herr F. London so freundlich, den Verfasser auf seine Arbeit mit Eisenschitz aufmerksam zu machen[1]). Bei der Betrachtung der van der Waalsschen und homöopolaren Bindungskräfte wird gezeigt, dass die quantenmechanischen Kräfte in zweiter Näherung immer Anziehung ergeben, deren Abhängigkeit vom Abstand der Teilchen die S. 242 erwähnte Potentialkurve der van der Waalsschen Kräfte mit einem flachen Minimum darstellt [vgl. auch Podolanski[2])]. Ausserdem tritt aber eine sehr charakteristische Sorte von Kräften auf, welche immer zwischen einem angeregten und nicht angeregten System bei Resonanz im quantentheoretischen Sinne bestehen[3]). Das Potential dieser Kräfte ist proportional $\pm \frac{\text{const}}{R^3}$ für grosse Abstände, und sie überwiegen dort die van der Waalsschen Kräfte, deren Potential wie $-\frac{\text{const}}{R^6}$, also viel schneller verschwindet.

Es soll hier auf eine mögliche Beziehung der auf S. 243 diskutierten abstossenden Kräfte bei Anregung eines Moleküls innerhalb des assoziierten Komplexes mit diesen neuen quantenmechanisch berechneten Kräften hingewiesen werden. Diese können allerdings auch mit negativem Vorzeichen, also anziehend, auftreten, so dass zunächst noch keine vollständige Übereinstimmung besteht.

1) R. Eisenschitz und F. London, Z. Physik **60**, 491. 1930. 2) G. Podolanski (auf Anregung von G. Joos), Physikal. Z. **31**, 803. 1930. 3) R. Eisenschitz und F. London, loc. cit., S. 520.

Leipzig, Photochemische Abt. des Physikalisch-Chemischen Instituts.

Die Dipolmomente von Naphthalin und seinen Monohalogensubstitutionsprodukten.

Von

Adolf Parts.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 23. 8. 30.)

Die Dielektrizitätskonstanten (DK) der Lösungen von Naphthalin und seinen Monohalogensubstitutionsprodukten in Benzol bei 20·0° C werden gemessen und daraus die entsprechenden Dipolmomente berechnet.

Bisher sind von den Dipolmomenten der Naphthalinderivate von Højendahl[1]) die des 1-Nitro-, 1, 5-Dinitro- und 1, 8-Dinitronaphthalins bestimmt worden. Das Dipolmoment des Naphthalins haben Williams und Ogg[2]) gemessen. Um den Einfluss der Substituenten in 1- und 2-Stellung des Naphthalins auf die Grösse des Dipolmoments zu bestimmen und den Vergleich mit den entsprechenden Derivaten des Benzols und der aliphatischen Kohlenwasserstoffe durchführen zu können, wurden diese Messungen vorgenommen.

Die hier angegebenen Messungsergebnisse sind mit der in früheren Arbeiten[3]) beschriebenen Apparatur erzielt worden. Es mag noch betont werden, dass die Messungen als Relativmessungen anzusprechen sind, weil immer die DK der Lösung in bezug auf die des reinen trocknen Benzols bestimmt wurde. Nach Messungen von Hartshorn und Oliver[4]) nahm ich dabei die DK des Benzols bei 20·0° C zu 2·2820 an.

Darstellung und Reinigung der Präparate.

Benzol. Das Mercksche Benzol „pro analysi“ wurde zur Trocknung mit Phosphorpentoxyd unter Rückflusskühlung gekocht und fraktioniert.

Naphthalin. Das Kahlbaumsche Naphthalin „zur Molekulargewichtsbestimmung“ habe ich im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet und danach langsam sublimiert. Die in grossen Blättern sublimierte Verbindung wurde zur Arbeit benutzt.

1- und 2-Fluornaphthalin. Beide Verbindungen sind nach der Methode n Balz und Schiemann[5]) aus Naphthylaminen (je 1 Grammol) über Diazonium-

---

[1]) K. Højendahl, Physikal. Z. **30**, 391. 1929. [2]) J. W. Williams und E. F. Ogg, J. Am. chem. Soc. **50**, 94. 1928. [3]) A. Parts, Z. physikal. Ch. (B) **4**, 227. 1929 und **7**, 327. 1930. [4]) L. Hartshorn und D. A. Oliver, Pr. Roy. Soc. (A) **123**, 664. 1929. [5]) G. Balz und G. Schiemann, Ber. Dtsch. chem. Ges. **60**, 1186. 1927.

borfluoride bereitet. Die getrockneten Diazoniumborfluoride zersetzten sich im Ölbade unter 100° C (Thermometer in Öl) ruhig. Die erhaltenen rohen Fluornaphthaline wurden mit Wasserdampf destilliert, die 1-Verbindung mit Kaliumhydroxyd getrocknet und im Vakuum (etwa 15 mm *Hg*) mit der Widmerschen Kolonne fraktioniert; die innerhalb 0·4° übergehende Hauptfraktion dann mit Calciumchlorid getrocknet und noch zweimal im Vakuum fraktioniert. Die Dichte des reinen, für DK-Messungen benutzten 1-Fluornaphthalins fand ich bei 20·0° in zwei unabhängigen Bestimmungen zu $d_4^{20} = 1{\cdot}1340$. Ekbom und Mauzelius[1]) geben die Dichte des nur durch einmalige Wasserdampfdestillation gereinigten 1-Fluornaphthalins bei 0° zu 1·135 an. Der Schmelzpunkt der Verbindung wurde zu —13° C bestimmt. (Bei allen Temperaturangaben befand sich das von der Physikalisch Technischen Reichsanstalt geprüfte Thermometer ganz in der Flüssigkeit.)

Die nach der Wasserdampfdestillation beinahe rein weisse 2-Verbindung wurde aus wässerigem Äthylalkohol — zweimal mit Blutkohle und einmal ohne Kohle — umkristallisiert und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Der Schmelzpunkt liegt bei 60·2° C.

1- und 2-Chlor-, Brom- und Jodnaphthalin. Alle genannten Verbindungen, ausgenommen das von Schering-Kahlbaum bezogene 1-Bromnaphthalin als „Flüssigkeit von bestimmten Brechungsexponenten" erhielt ich nach bekannten Methoden aus 1- und 2-Naphthylaminen über Diazoniumverbindungen. Die rohen Verbindungen wurden zuerst mit gespanntem Wasserdampf destilliert und danach (da sie noch gefärbt waren) im Vakuum fraktioniert. Die 1-Verbindungen — auch das Schering-Kahlbaumsche 1-Bromnaphthalin — fraktionierte ich schliesslich noch dreimal im Vakuum mit der Widmerschen Kolonne. Vor der ersten Fraktionierung trocknete ich sie mit Kaliumhydroxyd, vor der zweiten Fraktionierung mit Calciumchlorid. Die Dichte des 1-Jodnaphthalins fand ich bei 20·0° C in zwei unabhängigen Bestimmungen zu $d_4^{20} = 1{\cdot}7399$. [Willgerodt und Schlösser[2]) haben an einmal destilliertem Produkt bei 15° C die Dichte 1·7344 gefunden.] Der Schmelzpunkt des 1-Chlornaphthalins liegt bei —4° C. Das 1-Jodnaphthalin erstarrte in der Kochsalz-Eiskältemischung nicht.

Die 2-Verbindungen kristallisierte ich aus wässerigem Alkohol dreimal — zweimal mit Blutkohle, einmal ohne Kohle. Nur das 2-Jodnaphthalin wurde viermal mit Blutkohle und zum Schluss einmal ohne Kohle umkristallisiert, weil nach der ersten Kristallisation die Verbindung sich an der Luft schwach gelb färbte. Die Verbindungen wurden im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Die Schmelzpunkte fand ich bei folgenden Temperaturen: 2-Chlornaphthalin + 58·6° C; 2-Bromnaphthalin + 55·8° C und 2-Jodnaphthalin + 54·2° C.

Ergebnisse.

Tabelle 1 enthält die Messungsergebnisse. In der ersten Spalte unter M. B. ist der Molenbruch des gelösten Stoffes angegeben, in der zweiten Spalte unter M. G. das Molekulargewicht der Lösung,

---

[1]) A. Ekbom und R. Mauzelius, Ber. Dtsch. chem. Ges. **22**, 1846. 1889.
[2]) C. Willgerodt und P. Schlösser, Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**, 692. 1900.

in der dritten Spalte unter d_4^{20} die Dichte der Lösung, in der vierten Spalte unter DK die Dielektrizitätskonstante der Lösung, in der fünften Spalte unter P_{12} die Polarisation des gelösten Stoffes. Die Polarisation des Stoffes für Molenbruchgehalt 0·0000 wurde extrapoliert. Die Temperatur betrug immer 20·0° C.

Tabelle 1.

M.B.	M.G.	d_4^{20}	DK	P_{12}	P_2
		Naphthalin.			
0·0000	78·05	0·8790	2·2820	26·584	45·10
0·0104	78·57	0·8810	2·2871	26·775	45·00
0·0150	78·80	0·8820	2·2896	26·859	44·93
0·0203	79·07	0·8831	2·2924	26·958	44·97
0·0295	79·53	0·8852	2·2972	27·121	44·75
0·0503	80·57	0·8896	2·3077	27·493	44·65
0·0783	81·97	0·8955	2·3213	27·987	44·38
		1-Fluornaphthalin.			
0·0000	78·05	0·8790	2·2820	26·584	86·0
0·0101	78·72	0·8825	2·3146	27·178	85·45
0·0157	79·12	0·8846	2·3327	27·510	85·54
0·0211	79·48	0·8866	2·3502	27·825	85·40
0·0312	80·17	0·8903	2·3829	28·411	85·16
0·0515	81·55	0·8977	2·4485	29·580	84.76
0·0824	83·65	0.9085	2·5462	31·316	84·02
		2-Fluornaphthalin.			
0·0000	78·05	0·8790	2·2820	26·584	95·0
0·0104	78·76	0·8826	2·3210	27·280	93·46
0·0154	79·10	0·8844	2·3393	27·617	93·64
0·0203	79·43	0·8862	2·3572	27·918	92·31
0·0301	80·10	0·8897	2·3930	28·547	91·79
0·0503	81·47	0·8970	2·4667	29·823	90·99
0·0801	83·49	0·9075	2·5755	31·679	90·20
		1-Chlornaphthalin.			
0·0000	78·05	0·8790	2·2820	26·584	102·0
0·00920	78·83	0·8832	2·3196	27·266	100·8
0·0147	79·29	0·8858	2·3417	27·662	99·93
0·0204	79·77	0·8885	2·3646	28·073	99·56
0·0298	80·57	0·8930	2·4022	28·735	98·76
0·0489	82·18	0·9020	2·4787	30·081	98·10
0·0810	84·89	0·9166	2·6009	32·226	96·23
		2-Chlornaphthalin.			
0·0000	78·05	0·8790	2·2820	26·584	111·0
0·0101	78·90	0·8837	2·3305	27·423	109·7
0·0152	79·33	0·8859	2·3537	27·844	109·5
0·0202	79·76	0·8882	2·3765	28·243	108·7
0·0302	80·60	0·8929	2·4220	29·028	107·5
0·0504	82·31	0·9018	2·5140	30·612	106·5
0·0802	84·82	0·9151	2·6480	32·865	104·9

Tabelle 1 (Fortsetzung).

M.B.	M.G.	d_4^{20}	DK	P_{12}	P_2
1-Bromnaphthalin.					
0·0000	78·05	0·8790	2·2820	26·584	104·0
0·00992	79·33	0·8883	2·3240	27·345	103·3
0·0150	79·99	0·8930	2·3445	27·726	102·7
0·0199	80·62	0·8976	2·3642	28·074	101·5
0·0298	81·91	0·9068	2·4039	28·789	100·6
0·0492	84·39	0·9247	2·4819	30·175	99·57
0·0786	88·18	0·9510	2·5957	32·196	97·99
2-Bromnaphthalin.					
0·0000	78·05	0·8790	2·2820	26·584	113·0
0·0100	79·34	0·8882	2·3297	27·433	111·5
0·0150	79·99	0·8927	2·3528	27·846	110·7
0·0200	80·63	0·8973	2·3759	28·254	110·1
0·0301	81·93	0·9064	2·4225	29·073	109·3
0·0502	84·52	0·9245	2·5154	30·682	108·2
0·0802	88·39	0·9504	2·6487	32·984	106·4
1-Jodnaphthalin.					
0·0000	78·05	0·8790	2·2820	26·584	100·0
0·00997	79·80	0·8929	2·3200	27·309	99·30
0·0151	80·71	0·8999	2·3385	27·669	98·48
0·0200	81·57	0·9069	2·3570	28·013	98·00
0·0300	83·33	0·9208	2·3926	28·690	96·80
0·0500	86·85	0·9471	2·4636	30·067	96·24
0·0792	91·93	0·9864	2·5675	32·009	95·07
2-Jodnaphthalin.					
0·0000	78·05	0·8790	2·2820	26·584	108·0
0·00996	79·80	0·8930	2·3250	27·378	106·3
0·0153	80·74	0·9001	2·3465	27·789	105·4
0·0203	81·62	0·9070	2·3668	28·168	104·6
0·0305	83·42	0·9208	2·4080	28·936	103·3
0·0501	86·86	0·9468	2·4873	30·408	102·9
0·0774	91·67	0·9821	2·5910	32·345	102·5

Aus den vorliegenden Messungsergebnissen kann für das Naphthalin für die Gesamtpolarisation bei unendlicher Verdünnung höchstens der in der Tabelle verzeichnete Wert 45·10 extrapoliert werden. Die Molekularrefraktion für Na_D-Linie ergibt sich nach v. Auwers und Frühling[1]) zu 44·37 und nach Nasini und Bernheimer[2]) zu 44·44. Die Molekularrefraktion für die Na_D-Linie ist um 0·7 geringer als die Gesamtpolarisation, der Unterschied beträgt also 1·55%. Demselben begegnet man auch beim Benzol, denn nach den erwähnten Präzisions-

[1]) K. v. Auwers und A. Frühling, Lieb. Ann. **422**, 202. 1921. [2]) Nasini und Bernheimer, Gazz. **15**, 78. 1885 (Beilstein, 4. Aufl., Bd. 5, 547).

messungen HARTSHORNS und OLIVERS[1]) beträgt die Gesamtpolarisation 26·584, während die Molekularrefraktion für Na_D-Linie nach WEEGMANN[2]) gleich 26·178 ist. Der Unterschied ist 1·53%. Spricht man dem Benzol das Dipolmoment gleich 0 zu, so muss man dasselbe auch aufs Naphthalin übertragen.

Das hier mitgeteilte Ergebnis steht im Widerspruch mit den Veröffentlichungen von WILLIAMS und OGG[3]), die aus Messungen in Hexan und Schwefelkohlenstoff unter der Annahme des Wertes 43·5 für die Molekularrefraktion für das Dipolmoment des Naphthalins entsprechend $0{\cdot}72 \cdot 10^{-18}$ und $0{\cdot}69 \cdot 10^{-18}$ fanden (die Dipolpolarisation entsprechend 11·5 und 10·5).

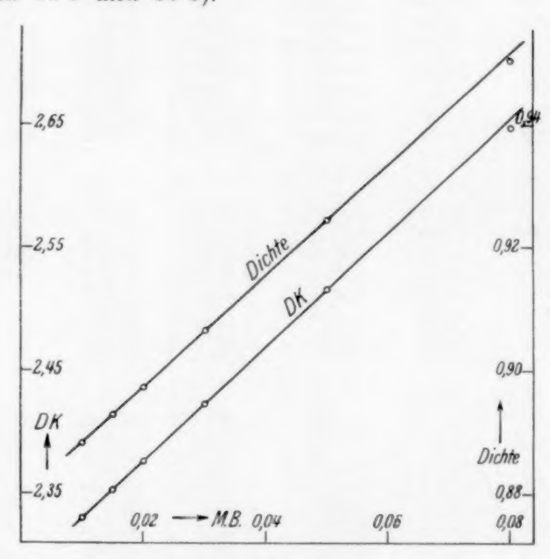


Fig. 1.

Bei allen Halogenderivaten des Naphthalins ändert sich sowohl die DK wie auch die Dichte der Lösung linear mit dem Molenbruch des gelösten Halogenderivats. Nur die konzentrierteste Lösung mit etwa 0·08 Molenbruch bildet eine Ausnahme, indem ihre DK und Dichte ausserhalb des linearen Verlaufes fallen. In Fig. 1 sind die DK und Dichte der Lösungen von 2-Bromnaphthalin in Abhängigkeit von dem Molenbruchgehalt dargestellt.

1) L. HARTSHORN und D. A. OLIVER, Pr. Roy. Soc. (A) **123**, 664. 1929. 2) R. WEEGMANN, Z. physikal. Ch. (A) **2**, 218. 1888. 3) J. W. WILLIAMS und E. F. OGG, J. Am. chem. Soc. **50**, 94. 1928.

Tabelle 2.

	t	d_4^t	Brechungsexponent für Linie			Molekularrefraktion		
			H_β	D	H_α	M_{H_β}	M_D	M_{H_α}
1-Fluornaphthalin .	19·6	1·1345	1·61474	1·59388	1·58611	44·90	43·66	43·20
1-Jodnaphthalin . .	19·5	1·7409	1·72995	1·70256	1·60244	58·23	56·54	55·91

Da die Molekularrefraktionen von Naphthalin und auch seiner Halogenderivate Exaltationen zeigen, ist es besser, nicht die durch Addition einzelner Atomrefraktionen erhaltenen Molekularrefraktionen zu benutzen sondern die experimentell bestimmten zu gebrauchen. Da in der Literatur Angaben über die Brechungsexponenten des Fluor- und Jodnaphthalins fehlen, bestimmte ich sie mit dem PULFRICHschen Refraktometer. Tabelle 2 enthält die Ergebnisse. Die Dichten der beiden Verbindungen wurden bei 20·0° C bestimmt und die Extrapolation auf 19·6° bzw. 19·5° mit dem Ausdehnungskoeffizienten 0·0011 durchgeführt. Ebenso wie das Fluorbenzol[1]) eine kleinere Molekularrefraktion als Benzol besitzt, hat auch das Fluornaphthalin eine geringere Molekularrefraktion als Naphthalin.

Tabelle 3.

	Autor	t	Molekularrefraktion für D-Linie gemessen an reiner Substanz	Molekularrefraktion für D-Linie gemessen in Lösung	Molekularrefraktion für D-Linie berechnet aus Atomrefraktionen
1-Fluornaphthalin .	PARTS	19·6	43·66	43·7	—
1-Chlornaphthalin .	ARNDT[2])	20·0	48·63[3])	48·8	46·51
„ .	AUWERS[4])	21·6	48·68		
1-Bromnaphthalin .	BRÜHL[5])	19·4	51·32		
„ .	NASINI, BERNHEIMER[6])	16·5	51·33		
„ .	NASINI, BERNHEIMER[6])	28·1	51·48		
„ .	WALTER[7])	20·0	51·12	51·5	49·41
„ .	AUWERS[4])	18·2	51·62		
„ .	AUWERS[4])	19·5	51·70		
„ .	AUWERS[4])	19·5	51·40		
1-Jodnaphthalin . .	PARTS	19·5	56·54	56·7	54·45

[1]) C. PULFRICH, Ann. Physik **243**, 222. 1888. [2]) K. ARNDT, Diss. Basel 1897 (LANDOLT-BÖRNSTEIN, 5. Aufl. 981). [3]) In LANDOLT-BÖRNSTEIN ist irrtümlicherweise 49·85 angegeben. [4]) K. v. AUWERS und A. FRÜHLING, Lieb. Ann. **422**, 202. 1921. [5]) J. W. BRÜHL, Z. physikal. Ch. (A) **22**, 408. 1897. [6]) NASINI und BERNHEIMER, Gazz. **15**, 78. 1885 (BEILSTEIN, 4. Aufl., Bd. 5, 547). [7]) B. WALTER, Ann. Physik [N. F.] **42**, 512. 1891.

In der Tabelle 3 sind in der vierten Spalte für die vier 1-Verbindungen die aus Brechungsexponenten reiner Substanzen berechneten Werte der Molenrefraktionen zusammengestellt. In der fünften Spalte sind die von mir aus in benzolischen Lösungen gemessenen Brechungsexponenten berechneten Molekularrefraktionen der betreffenden Verbindungen zu finden und schliesslich in der sechsten Spalte die aus Atomrefraktionen durch Addition erhaltenen.

Auf Grund der hier mitgeteilten Messungsergebnisse werden als Mittelwerte für die Molekularrefraktionen bei der Berechnung der Dipolmomente die in der Tabelle 4 stehenden Werte benutzt. Für die 2-Naphthylhaloide wird dabei die Molekularrefraktion gleich derjenigen der 1-Verbindungen angenommen (vgl. jedoch AUWERS und FRÜHLING[1]). Wenn man den Fehler in der Dipolpolarisation auf $\pm 1 \cdot 5$ schätzt, so wird der Fehler des Dipolmoments $\pm 0 \cdot 02 \cdot 10^{-18}$ sein.

Tabelle 4.

	P_{12}	$P_E = R_{Na_D}$	$P_{12} - P_E$	$\mu \cdot 10^{18}$
1-Fluornaphthalin . . .	86·0	43·7	42·3	1·41
2-Fluornaphthalin . . .	95·0	43·7	51·3	1·56
1-Chlornaphthalin . . .	102·0	48·7	53·3	1·59
2-Chlornaphthalin . . .	111·0	48·7	62·3	1·72
1-Bromnaphthalin . . .	104·0	51·4	52·6	1·58
2-Bromnaphthalin . . .	113·0	51·4	61·6	1·71
1-Jodnaphthalin	100·0	56·5	43·5	1·43
2-Jodnaphthalin	108·0	56·5	51·5	1·56

Alle 2-Verbindungen besitzen hiernach ein um 0·13 oder 0·15 höheres Moment als die entsprechenden 1-Verbindungen. Die Momente der Chlor- und Bromnaphthaline und die der Fluor- und Jodnaphthaline fallen innerhalb der Fehlergrenzen zusammen.

Die Substitution eines Wasserstoffatoms im Benzolkern durch Fluor, Chlor oder Brom verursacht ein Moment, das innerhalb der Fehlergrenzen und der von der Berechnungsmethode bedingten Verschiedenheit gleich ist mit den Momenten, die dieselben Substituenten im Naphthalinkern in der 1-Stellung verursachen[2]). Dagegen besitzt

[1]) K. v. AUWERS und A. FRÜHLING, Lieb. Ann. **422**, 202. 1921. [2]) K. HØJENDAHL, Physikal. Z. **30**, 391. 1929. J. W. WILLIAMS und E. F. OGG, J. Am. chem. Soc. **50**, 94. 1928. P. WALDEN und O. WERNER, Z. physikal. Ch. (B) **2**, 10. 1929. J. W. WILLIAMS, J. Am. chem. Soc. **50**, 2350. 1928. J. W. WILLIAMS und I. J. KRCHMA, J. Am. chem. Soc. **49**, 1676. 1927. C. P. SMYTH und S. O. MORGAN, J. Am. chem.

Jodbenzol nach WALDEN und WERNER[1]) die Polarisation 33·9 gegen das 43·5 des 1-Jodnaphthalins, was den Momenten $1{\cdot}26 \cdot 10^{-18}$ bzw. $1{\cdot}43 \cdot 10^{-18}$ entspricht. Nach Messungen von L. TIGANIK[2]) besitzt aber das Jodbenzol das Moment $1{\cdot}38 \cdot 10^{-18}$ (Elektronenpolarisation aus Molekularrefraktion für Na_D-Linie). Es scheint also, dass die Sonderstellung des Jods im Benzolkern verglichen mit 1-Stellung im Naphthalin und in Butyljodiden[3]) auf einem unbekannten Messungsfehler (WALDEN und WERNER) beruht.

In den aliphatischen Verbindungen verursachen Chlor, Brom und Jod ein um etwa $0{\cdot}4 \cdot 10^{-18}$ grösseres Moment als im Benzolkern. Dass die 2-Verbindungen des Naphthalins ein höheres Moment haben als die 1-Verbindungen, und ein kleineres als die aliphatischen Halogenkohlenwasserstoffe, zeigt, dass das 2-Kohlenstoff des Naphthalins in seinen Eigenschaften in der Mitte zwischen dem aliphatischen Kohlenstoff und dem noch rein aromatischen 1-Kohlenstoff des Naphthalins steht.

Da das Naphthalin kein Moment besitzt muss man schliessen, dass die seinen einzelnen Bindungen zwischen den Atomen zu erteilenden Momente, und folglich auch die Atome selbst symmetrisch gelagert sind. Die bei seinen chemischen Eigenschaften hervortretende Unsymmetrie kann als die Folge der Veränderungen der Eigenschaften des einen schon angegriffenen Kernes sein, ohne dass man darum beim Naphthalin selbst einen unsymmetrischen Bau anzunehmen genötigt ist.

Zusammenfassung.

1. Die Dipolmomente von Naphthalin und seinen acht Monohalogensubstitutionsprodukten werden aus DK-Messungen benzolischer Lösungen bestimmt.

2. Für das Naphthalin folgt das Moment $\mu = 0$.

3. Die 2-Halogenderivate des Naphthalins besitzen um 0·13 bis $0{\cdot}15 \cdot 10^{-18}$ grössere Momente als die entsprechenden 1-Halogenderivate.

Soc. **49**, 1030. 1927 und **50**, 1547. 1928. C. P. SMYTH, S. O. MORGAN und J. C. BOYCE, J. Am. chem. Soc. **50**, 1536. 1928. L. MEYER, Z. physikal. Ch. (B) **8**, 27. 1930.

[1]) P. WALDEN und O. WERNER, Z. physikal. Ch. (B) **2**, 10. 1929. [2]) Durch freundliche Mitteilung seitens Herrn Dr. L. TIGANIK über seine im hiesigen Laboratorium ausgeführten noch nicht veröffentlichten Messungsergebnisse. [3]) A. PARTS, Z. physikal. Ch. (B) **4**, 227. 1929 und **7**, 327. 1930.

4. Der Ersatz von Chlor durch Brom oder von Fluor durch Jod bedingt in untersuchten Verbindungen keine Änderung des Dipolmoments.

5. Alle Halogene bedingen in 1-Stellung des Naphthalins dieselben Momente wie im Benzolkern.

6. Für reine 1-Fluor- und 1-Jodnaphthalin wurden die Dichten und die Brechungsexponenten für die Linien H_β, D, H_α bestimmt, ebenso die Schmelzpunkte für 1-Fluor- und 1-Chlornaphthalin.

Die vorliegende Arbeit wurde im Sommer 1930 in dem Laboratorium für physikalische Chemie der Universität Tartu ausgeführt. Dem Leiter des Laboratoriums, Herrn Prof. Dr. A. Paris, spreche ich für sein Entgegenkommen und Interesse an der Arbeit meinen aufrichtigsten Dank aus.

Tartu, Laboratorium für physikalische Chemie der Universität.

Die Verbrennung von Schwefelkohlenstoff mit Sauerstoff.

Von

H. W. Thompson.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem.)

(Mit 8 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 2. 8. 30.)

Die Bedingungen der Explosion von Gemischen aus Schwefelkohlenstoff und Sauerstoff in dem Volumenverhältnis 1:3 werden untersucht. Während Schwefelkohlenstoffdampf mit Sauerstoff unterhalb 140° C in Gefässen aus Glas oder Quarz nur sehr langsam reagiert, zündet ein solches Gemisch einige Grade oberhalb dieser Temperatur, wenn der Druck zwischen zwei Grenzen liegt. Das Druckgebiet in dem die Explosion erfolgt erweitert sich mit steigender Temperatur. Der offenbar durch Reaktionsketten entstehende Prozess ist analog der Zündung von Wasserstoffknallgas bei niedrigen Drucken; wie in dem Fall des Knallgases, so geht auch hier die Explosion von der Wand aus.

Die nachfolgende Untersuchung beschäftigt sich mit der Einleitung der Explosion eines Gemisches aus 1 Raumteil gasförmigen Schwefelkohlenstoffs und 3 Raumteilen Sauerstoff.

Die Zündung des Schwefelkohlenstoffs mit Sauerstoff oder Luft hat den Gegenstand vieler Untersuchungen gebildet. In älterer Zeit haben Frankland[1]), Boettger[2]), Baker[3]), Pedler[4]) und Turpin[5]) darüber Angaben gemacht. Diese Periode der Bearbeitung schliesst mit einer Untersuchung von Dixon[6]) ab, der sorgfältig das Verhalten von Schwefelkohlenstoffdämpfen im Gemisch mit Luft an der Aussenseite eines mit heissem Öl gefüllten Glasgefässes beobachtet hat. In neuerer Zeit ist dann der Gegenstand von Sagulin[7]), von Prettre und Laffitte[8]), und von Dixon[9]) selbst wieder aufgenommen worden, ohne dass in den älteren wie in den neueren Arbeiten der Punkt aufgefunden und klargestellt worden wäre, der in der folgenden Untersuchung behandelt wird.

---

1) Frankland, Chem. N. **6**, 3. 1862. 2) Böttger, siehe 6. 3) Baker, Phil. Trans. **179**, 582. 1888. Trans. Chem. Soc. **1894**. 4) Pedler, Trans. Chem. Soc. **57**, 625. 1890. 5) Turpin, Brit. Assoc. Rep. **1890**, 776. 6) Dixon und Russell, Trans. Chem. Soc. **1899**, 600. 7) Sagulin, Z. physikal. Ch. (B) **1**, 275. 1928. 8) Prettre und Laffitte, C. r. **190**, 796. 1930. 9) Dixon, Trans. Chem. Soc. **1909**, 514. **1924**, 1869. Siehe auch Bone und Townsend, Flame and Combustion in Gases, Chapt. 33. Longmans Green Co. Ltd.

Es ist beim Wasserstoffknallgas ($2H_2 + O_2$) durch THOMPSON und HINSHELWOOD[1]), und beim Kohlenoxydknallgas ($2CO + O_2$) von KOPP, KOWALSKY, SAGULIN und SEMENOFF[2]) in Gefässen von Quarz und Porzellan die Erscheinung festgestellt worden, dass unterhalb der Temperatur, bei welcher die Explosion ohne besondere Zündmittel bei atmosphärischem Druck erfolgt, ein Temperaturbereich besteht, in dem innerhalb gewisser Druckgrenzen Explosion eintritt. So können wir z. B. reines Knallgas zu spontaner Explosion veranlassen, wenn wir bei etwa 550° C den Druck von tieferen Werten wachsen lassen bis ungefähr 10 mm Quecksilber oder von höheren Werten bis 99 mm Quecksilber erniedrigen. Ausserhalb dieser Druckgrenzen ist bei der genannten Temperatur nur eine langsame Wandreaktion festzustellen, innerhalb des erwähnten Bereiches erfolgt die Explosion im ganzen Gasraum. Der Übergang von kleiner zu explosiver Reaktionsgeschwindigkeit ist an den beiden Grenzen scharf. Dieses Auftreten einer unteren und einer oberen Druckgrenze für das Explosionsbereich zeigt sich beim Knallgas bis hinab zu einer Temperatur von 440° C, unterhalb derer bei keinem Werte des Druckes Explosion beobachtet wird. Bei 440° ist das Druckbereich zu einem Punkte zusammengeschrumpft, der ungefähr bei 8 mm gelegen ist. Die untere Druckgrenze weicht mit steigender Temperatur zu niedrigeren Werten zurück, aber der Temperatureinfluss ist schwach. Die obere Grenze verschiebt sich mit steigender Temperatur zu grösseren Druckwerten. Oberhalb von 600° C ist die obere Grenze nicht mehr fassbar, sondern liegt, wenn sie besteht, jedenfalls bei so hohen Druckwerten, dass sie mit den üblichen Versuchsanordnungen nicht mehr erreicht werden kann. Verwandte Verhältnisse sind von SEMENOFF, KOPP, KOWALSKY und SAGULIN für das Kohlenoxydsauerstoffgemisch nachgewiesen worden. Ähnliche Phänomene sind in der Verbrennung des Phosphordampfes[3]) und des Schwefeldampfes[4]) bei niedrigen Drucken, und in der Reaktion zwischen Phosphorwasserstoff und Sauerstoff[5]) aufgefunden worden.

In der nachstehenden Untersuchung werden sie an dem Schwefelkohlenstoff-Sauerstoffgemisch studiert und bei diesem ebenfalls er-

---

[1]) THOMPSON und HINSHELWOOD, Pr. Roy. Soc. (A) **122**, 615. 1929. [2]) KOPP, KOWALSKY, SAGULIN und SEMENOFF, Z. physikal. Ch. (B) **6**, 307. 1930. [3]) SEMENOFF, Z. Physik **46**, 109. 1927. [4]) SEMENOFF und RJABININ, Z. physikal. Ch. (B) **1**, 192. 1928. [5]) DALTON und HINSHELWOOD, Pr. Roy. Soc. (A) **125**, 294. 1929; siehe auch DALTON, Pr. Roy. Soc. **128**, 263. 1930.

wiesen. Es handelt sich also offenbar um eine sehr verbreitete Erscheinung.

Zum Verständnis derselben ist folgendes zu sagen: Die Untersuchung von THOMPSON und HINSHELWOOD lässt die Frage offen, ob in diesem Bereich der druckabhängigen Explosion die Zündung beim Knallgas im Gase oder an der Wand ihren Ursprung hat. SEMENOFF lässt den Ursprung der Explosionen im Falle des Wasserstoff und Kohlenoxydknallgases offen. SAGULIN[1]), welcher nur die Erscheinungen an der unteren Grenze des Druckbereiches der Schwefelkohlenstoff-Sauerstoffmischungen untersucht, behandelt sie nach dem SEMENOFFschen Gesichtspunkte einer homogenen Reaktion, bei welcher die Umsetzung zur Explosion entartet, sobald die erzeugte Reaktionswärme die Wärmeabfuhr seitens der Wände überholt. Die Erscheinung der oberen Grenze ist SAGULIN unbekannt.

ALYEA und HABER haben die Verhältnisse beim Wasserstoffknallgas unter den folgenden Gesichtspunkt gestellt[2]). Sie haben heisse Strahlen vom Wasserstoff und Sauerstoff unter Minderdruck sich kreuzen lassen und geprüft, ob bei dieser Arbeitsweise, bei der keine heisse Wand mitwirkt, eine Entzündung in dem Druckbereich stattfindet, in welchem sie in Gefässen aus Quarz oder Porzellan erfolgt. Sie haben diese Entzündung nicht beobachtet, bei Einstellung eines isothermen Quarz- oder Glasstabes in die Kreuzungsstelle aber Entzündung herbeiführen können. Auf diese Weise ist dargetan, dass die Entzündung von der Wand ausgeht.

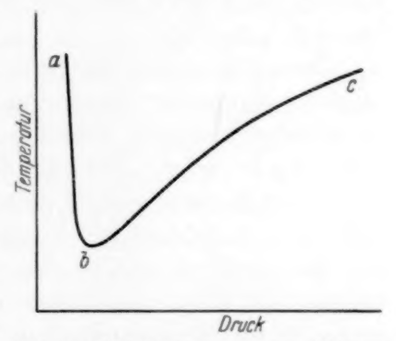


Fig. 1. Zündungsgrenze von Wasserstoffknallgas als Funktion von Druck und Temperatur.

Für die Deutung haben sie folgendes ausgeführt.

Sei in Fig. 1 das Druckbereich, welches studiert wird, in den Koordinaten Druck und Temperatur dargestellt, so ist die untere Grenze des Druckes, welche durch die Linie ab gegeben ist, nach ihnen die Fortpflanzungsgrenze der Entzündung, die bei niederem Drucke nicht mehr durch das Gas fortzuschreiten vermag. Die obere Grenze,

1) SAGULIN, Z. physikal. Ch. (B) 1, 275. 1928. 2) ALYEA und HABER, Naturw. 1930, 441.

welche durch die Linie *bc* gegeben ist, stellt aber die Druckgrenze dar, oberhalb deren die Wand das Gasgemisch nicht mehr zu zünden vermag. Dass es eine untere Grenze für die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Entzündung im Knallgas gibt, ist sicherlich einleuchtend und im Grunde bereits durch die Erfahrung sicher, dass bei gewöhnlicher Temperatur auch in weiten Gefässen bei Funkenzündung eine fortschreitende Explosion nicht mehr zu erzielen ist, wenn der Druck sehr weit erniedrigt wird. Dieses Ergebnis haben z. B. STAVENHAGEN und SCHUCHARD beschrieben[1]). Die Deutung von ALYEA und HABER erklärt die Linie *ab* als eine Fortsetzung dieser Grenze im Gebiet der heissen Gase. ALYEA und HABER weisen besonders für das Knallgas darauf hin, dass nach den von K. F. BONHOEFFER und F. HABER[2]) entwickelten Vorstellungen über die Ketten, die von FARKAS, HABER und HARTECK[3]) weiter geführt worden sind, Dreierstösse bei der Kettenreaktion eine wichtige Rolle spielen, die bekanntlich bei kleinen Drucken äusserst selten werden.

Was die obere Grenze anlangt, die durch die Linie *bc* gegeben ist, so ist ihre Erklärung, soweit es sich um Zündung von der Wand aus handelt, durch das Ausbleiben der Erscheinung in den sich kreuzenden Strahlen klargelegt.

Da es sich also dabei, wie das Experiment lehrt, um eine Zündung handelt, die von der Wand ausgeht, so kann nur die Frage sein, wieso die Zündungswirkung der Wand eine so ausgeprägte Abhängigkeit vom Drucke zeigt. Für die Beantwortung dieses Punktes haben ALYEA und HABER die Vorstellung ausgesprochen, dass die reine Wandreaktion, von der man leicht experimentell dartun kann, dass sie schon bei Temperaturen abläuft, bei denen im freien Gasraum ohne Mitwirkung der Wand ein Umsatz nicht nachzuweisen ist, ebenso stufenweise von den Ausgangsstoffen Sauerstoff und Wasserstoff zum Endprodukt Wasser führen wird, wie im Gasraum. Dabei kann es dann offenbar leicht geschehen, dass bei diesem stufenweisen Ablauf Zwischenprodukte von der Wand in den Gasraum gelangen und dort den kettenförmigen Reaktionsablauf in Gang bringen, der die Explosion darstellt. Es ist auch nicht im Widerspruch damit, dass GIBSON und HINSHELWOOD[4]) in heissen Porzellangefässen eine kettenbrechende

---

[1]) STAVENHAGEN und SCHUCHARD, Z. angew. Ch. **33**, 286. 1920. [2]) K. F. BONHOEFFER und F. HABER, Z. physikal. Ch. **137**, 263. 1928. [3]) FARKAS, HABER und HARTECK, Naturw. **1930**, 266, 443. [4]) GIBSON und HINSHELWOOD, Pr. Roy. Soc. (A) **119**, 591. 1928.

Wirkung der Wand auf den Vorgang der Reaktion im Gasraum gefunden haben. Wenn der Reaktionsverlauf einerseits im freien Gasraum, andererseits an der Wand erfolgt, so wird ein komplizierter Austausch stattfinden, indem einerseits Zwischenprodukte von der Wand in den Gasraum hineindampfen und andererseits andere Zwischenprodukte aus dem Gasraum an die Wand gelangen. Es kann sogar ein und dasselbe Zwischenprodukt je nach der Konzentration, die es in der Gasphase und in dem Adsorptionsgebiet unter der gegebenen Temperatur und Zusammensetzungsverhältnis besitzt, von der Adsorptionsphase in das Gas oder vom Gas in die Adsorptionsphase bevorzugt übergehen. Es ist unmöglich bei dem heutigen Stand unserer Kenntnis, dies im einzelnen näher zu kennzeichnen, ohne neue Erfahrungen zu besitzen.

Es ist nun hier für die im folgenden beschriebenen Versuche der Gedankengang befolgt worden, zunächst durch Vergleich der Zündungsbedingungen von Sauerstoff in Gemischen mit CS_2 im geschlossenen Gefäss und in sich kreuzenden Strahlen einen Anhalt dafür zu gewinnen, ob auch in diesem Falle die bei tiefer Temperatur im geschlossenen Gefäss beobachtete Explosion von der Wand ausgeht oder ihren Ursprung in der homogenen Gasphase besitzt. Die Vermutung, dass der Fall analog dem Wasserstoff-Sauerstoff-Fall liegen würde, ergab sich daraus, dass die ersten Explosionsversuche, die in geschlossenen Gefässen bei Minderdruck unternommen wurden, einen ganz geringen oder unwahrnehmbaren Umsatz bei einer Temperatur unter 140° C lehrten, während wenige Grade höher bereits Explosion erhalten werden konnte. Der Übergang aus einer Reaktionsgeschwindigkeit, die praktisch so gut wie Null ist zur Explosion bei einer Steigerung der Temperatur um wenige Grade ist immer ein Hinweis auf die Möglichkeit der hier zur Erörterung stehenden Wandzündung. Die Vermutung wurde durch die Versuche mit Hilfe der warmen Strahlen, die sich kreuzten, zur Gewissheit. Denn es ging aus den letzteren hervor, dass die Zündung im Gasraum unzweifelhaft schwieriger und erst bei höherer Temperatur erfolgt als die Zündung im Quarz- oder Glasgefäss. Diese Versuche bilden den ersten Teil der nachfolgenden experimentellen Darstellung.

Es ist an dieser Stelle auf die unlängst beschriebenen neuen Versuche von H. Dixon[1]) hinzuweisen, bei denen eine Zündung von O_2

---

[1]) H. Dixon, Rec. Trav. chim. **44**, 305. 1925.

mit CS_2 schon bei 107° C erreicht wird, wenn CS_2-Dampf durch ein zentrales Rohr in die Achse eines von Luft durchströmten Rohres geblasen wird. Die Versuchsbedingungen enthalten aber keine Angabe darüber, ob die Zündung im freien Gasraum oder an der Quarzhülse des Widerstandsthermometers oder an der geheizten Gefässwand erfolgte. Es ist in keiner Weise im Widerspruch mit den hier beschriebenen Beobachtungen, dass es Gemische von CS_2 und O_2 gibt, die an festen Wänden schon bei 107° zünden. Ob die Zündvorzüge, die H. Dixon beobachtet, von der Herstellung des bestzündenden Gemisches und seiner Konvektion an die zündende Wandstelle herrühren, bleibt zu prüfen.

Im geschlossenen Gefäss ist bisher nur das eine Mischungsverhältnis von einem Volumen Schwefelkohlenstoff und drei Volumina Sauerstoff untersucht worden. Der Versuch im geschlossenen Gefäss unterrichtet also über die Bedingungen, unter denen dieses eine stöchiometrisch zugesetzte Gemisch bei verschiedenen Drucken zur Explosion gelangt. Dabei ergibt sich, wie später näher dargestellt wird, für 1 Atm. Druck eine Zündtemperatur von etwas unter 210° C. Bei den im folgenden beschriebenen Strahlversuchen, die alle unter Atmosphärendruck ausgeführt waren, stellen sich hingegen selbsttätig alle möglichen Mischungsverhältnisse her. Wenn es also irgendein Schwefelkohlenstoff-Sauerstoffgemisch gäbe, das im freien Gasraum bei Atmosphärendruck unter 210° C zündete, so würde dies beim Strahlversuch beobachtet werden. Aus dem Umstand, dass im Strahlversuch erst bei einer Temperatur erheblich oberhalb 210° C Entzündung erfolgt, ist zu schliessen, dass die unter Minderdruck im geschlossenen Gefäss bei der stöchiometrischen Zusammensetzung bei viel tieferer Temperatur eintretende Zündung eine Wandzündung ist.

Nach den Versuchen mit Strahlen sind dann in einem zweiten experimentellen Kapitel die Versuche beschrieben, die in geschlossenen Gefässen ausgeführt wurden. Diese zerfallen in zwei Abschnitte. Der erste Abschnitt schildert eine Versuchsanordnung, welche derjenigen völlig analog ist, die Thompson und Hinshelwood (loc. cit.) benutzt haben. Bei ihr erfolgt eine Herstellung der Mischung aus den beiden in Betracht kommenden Stoffen, nämlich Schwefelkohlenstoff und Sauerstoff, in einem heissen Glas- oder Quarzgefäss unter einem Drucke, welcher zu hoch ist, um Explosion zu ergeben, und es wird dann durch Auspumpen der Druck erniedrigt und beobachtet, wo die Druckstelle liegt, bei welcher die Explosion erfolgt. Es wird also, um das Ver-

fahren an der Fig. 1 zu erläutern, bei irgendeiner Isotherme das Gemisch rechts von der Linie *bc* hergestellt und indem man den Druck längs dieser Isotherme fallen lässt, die Explosion beim Durchgang durch die Linie *bc* von rechts nach links beobachtet. Bei dieser Anordnung, die zweckmässig als ,,Arbeitsweise bei konstanter Temperatur und veränderlichem Drucke" zu bezeichnen ist, ist immer zuerst der Schwefelkohlenstoff und danach der Sauerstoff in das heisse ausgepumpte Gefäss eingefüllt worden.

In der zweiten Gruppe von Versuchen, die wir zweckmässig als Beobachtung ,,bei konstanter Dichte und veränderlicher Temperatur" bezeichnen, wurden die Gemische von Schwefelkohlenstoff und Sauerstoff bei gewöhnlicher Temperatur in Glasröhren eingeschmolzen, die dann in heisse Paraffinbäder von verschiedener Temperatur eingesenkt wurden. Auch in diesem Falle wurde erst der Schwefelkohlenstoff und dann der Sauerstoff eingefüllt, nachdem die Luft vor Beginn des Füllvorganges bei gewöhnlicher Temperatur herausgepumpt war.

Man kann das Ergebnis vom experimentellen Standpunkt dahin kennzeichnen, dass der Schwefelkohlenstoff qualitativ völlig das Verhalten zeigt, das für den Wasserstoff von Thompson und Hinshelwood (loc. cit.) und für das Kohlenoxyd von Kopp, Kowalsky, Sagulin und Semenoff (loc. cit.) erwiesen worden ist. Quantitativ liegt die in Fig. 1 angegebene untere Grenzlinie im Gebiet der viel niedrigeren Temperaturen und andererseits im Gebiet etwas höherer Drucke. Indessen ist die Analogie des Schwefelkohlenstoffs mit den beiden anderen Brennstoffen beschränkt auf den Fall, dass man in einem Gefäss mit sauberen Wänden arbeitet. Sobald eine Explosion in einem solchen Gefäss stattgefunden hat, sind die Wände nicht mehr sauber. Man beobachtet einen hauchartigen Beschlag, welcher manchmal gelblich, manchmal mehr schwärzlich ist und offenbar von Produkten der Verbrennung herrührt. Ein solches Produkt ist von Prettre und Lafitte (loc. cit.) beobachtet und untersucht worden. Nach ihnen besteht es aus Kohlenstoffmonosulfid CS oder $(CS)_x$. Sobald ein solcher Beschlag in dem Gefäss auch nur andeutungsweise vorhanden ist, werden die Resultate unregelmässig. Der Eintritt der Explosion erfolgt oft lange verspätet und während der Induktionsperiode werden Leuchterscheinungen beobachtet, auf die in dieser Untersuchung nicht näher eingegangen ist. Die Störung, welche durch solche hauchartigen Belege an der Wand verursacht wird, besitzt ein selbständiges Interesse und soll gesondert weiter verfolgt werden. Ebenso fordert

die Frage weitere Untersuchung, welches die Ergebnisse des Explosionsvorganges sind. Über diese Frage kann vorläufig auf Grund der Versuche mit konstanter Temperatur und veränderlichem Druck das angegeben werden, was aus der Messung des Druckes nach erfolgter Explosion hervorgeht. Offenbar müsste, da stets das stöchiometrische Gemisch von 1 Raumteil Schwefelkohlenstoff und 3 Raumteilen Sauerstoff zur Verwendung kam, nach der Explosion die der Umsatzgleichung

$$\underbrace{CS_2 + 3\,O_2}_{\text{4 Volumina}} = \underbrace{CO_2 + 2\,SO_2}_{\text{3 Volumina}}$$

entsprechende Druckverminderung um $^1/_4$ beobachtet werden. Die wirklich beobachtete Druckverminderung ist aber in allen Fällen kleiner gewesen und hat im allgemeinen 80 % der erwarteten entsprochen. Dies wird später durch Untersuchung der Gasreste weiter zu klären sein.

Indem wir bei sauberen Wänden die Wandexplosion bei Schwefelkohlenstoff ebenso finden wie bei Wasserstoff und Kohlenoxyd, erbringen wir den Beweis für den gleichartigen Verlauf der Erscheinungen in allen drei Fällen. Über den Mechanismus der Zündung geben diese Versuche aber ihrer Natur nach keine Auskunft.

Es erscheint noch zweckmässig an dieser Stelle darauf hinzuweisen, dass der Unterschied in den Beobachtungen, die Thompson und Hinshelwood einerseits, Kopp, Kowalsky, Sagulin und (loc. cit.) Semenoff[1]) andererseits hinsichtlich der Abhängigkeit des oberen Grenzdruckes der Wandzündung von der Anwesenheit indifferenter Gase gemacht haben, in der Darstellung von Alyea und Haber, die im Vorübergehen seiner erwähnen, ausgeprägter erscheint als er in Wirklichkeit ist. Wenn man die Zahlen von Thompson und Hinshelwood für die in Rede stehende obere Grenze bei reinem Knallgas und bei Beimischung von Argon nebeneinander stellt, so ergibt sich folgendes Bild.

Tabelle 1.

Temperatur in Grad C	Druck der oberen Grenze ($2\,H_2 + O_2$) mm Hg		
	ohne Argonzusatz	mit Argonzusatz	Argondruck
570	132	117	79
565	125	107	71
563	121	95	63
550	99	82	55
548	94	80	53
520	50	42	28
506	37	28	20

[1]) Kopp, Kowalsky, Sagulin und Semenoff, Z. physikal. Ch. (B) 6, 307. 1930.

Aus dieser Tabelle ersieht man, dass auch THOMPSON und HINSHELWOOD eine Abhängigkeit der oberen Druckgrenze von der Beimischung des Argons finden. Wenn der obere Grenzdruck von der Beimischung des Argons unabhängig wäre, müssten die Zahlen der Spalte 2 mit denen der Spalte 3 übereinstimmen. Tatsächlich sind die der Spalte 3 kleiner, wodurch erwiesen ist, dass chemisch indifferentes Argon eine Erhöhung des oberen Grenzdruckes herbeiführt, wenn es auch nicht quantitativ gleich stark erhöhend wirkt, wie Sauerstoff oder Wasserstoff.

Versuchsanordnung und Ergebnisse.

1. Versuche mit Strahlen.

Nachdem, wie oben erklärt wurde, die früheren Beobachtungen die Ähnlichkeit des Schwefelkohlenstoff-Sauerstoff-Falles mit demjenigen von Wasserstoffknallgas gezeigt hatten, wurden die folgenden Versuche mit zwei unter etwa 90° Winkel sich kreuzenden Strahlen in dem Sinn der Experimente von ALYEA und HABER ausgeführt.

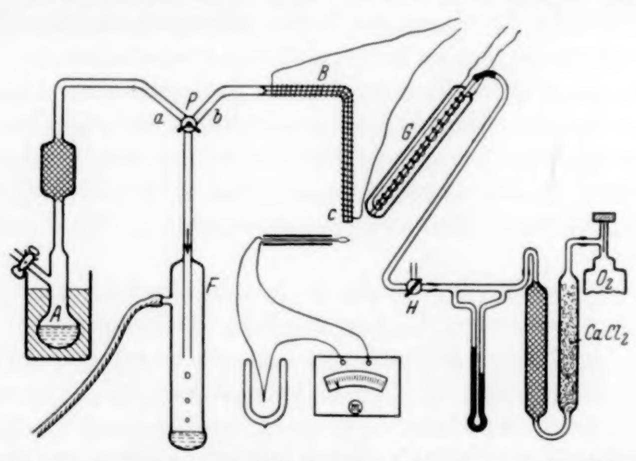


Fig. 2. Versuchsanordnung zur Beobachtung der Zündung an der Kreuzungsstelle eines Schwefelkohlenstoffdampfstrahles mit einem Sauerstoffstrahl.

Schwefelkohlenstoff (einmal destilliert Kp. 46·5° C) wurde in einem Glasgefäss *A*, Fig. 2, durch ein erhitztes Wasserbad zum Sieden gebracht und der ausströmende Dampf durch Rohr *bc* geführt. Das Kapillarrohr *c*, 1·5 mm Durchmesser, wurde mittels der Chromnickeldrahtwicklung elektrisch geheizt. Etwa kondensierter CS_2 lief durch die Rohre *ab* in die Flasche ab.

Auf diese Weise wurde ein heisser Strahl von Schwefelkohlenstoffdampf beliebiger Temperatur erhalten. Sauerstoff wurde aus einer Bombe entnommen, durch Baumwolle filtriert und dann durch das elektrisch geheizte Porzellanrohr *G* geführt, aus dessen engeren Mündung das Gas als scharfer Strahl austrat. Die Heizrohre *G* und *c* konnten unter beliebigem Winkel gegeneinander eingestellt werden. Die Temperatur der Strahlen wurde mit einem Thermoelement aus Platin-Platinrhodium gemessen, das mit Eis, siedendem Wasser und siedendem Naphthalin geeicht worden war. Die genaue Kreuzung der beiden Strahlen wurde auf folgende Weise festgestellt. Der Sauerstoffstrahl wurde zunächst abgestellt und das Thermoelement in einer horizontalen Ebene solange bewegt, bis es die in dem vertikal nach abwärts gehenden CS_2-Dampfstrahl bestehende maximale Temperatur zeigte. Dann wurde es in vertikaler Richtung nach oben in dem Strahl verschoben bis zu einem Punkt, wo der Strahl die gewünschte Temperatur aufwies. Danach wurde der Schwefelkohlenstoffstrahl mittels des Hahnes *P* abgedreht, der Sauerstoffhahn *H* geöffnet und die Richtung des Rohres *G* so justiert, dass die Mitte des Sauerstoffstrahles das Thermoleement traf, so dass das Element die maximale Sauerstofftemperatur bei dem gewählten Abstand der Lötstelle von der Mündung des Sauerstoffzuführungsrohres zeigte. Diese Temperatur (des Sauerstoffs) konnte variiert werden, indem die Mündung des Sauerstoffrohres bei gleichbleibender Richtung desselben in grösseren oder kleineren Abstand von der Lötstelle gebracht wurde.

Nachdem so die Strahlen einzeln justiert worden waren, liess man beide zugleich strömen. Es war möglich, die Temperatur, während beide Strahlen flossen, an der Kreuzungsstelle zu messen, sofern keine Zündung eintrat, und in diesem Falle zeigte das Thermoelement einen Zwischenwert zwischen den wenig verschiedenen Temperaturen der Einzelstrahlen. Wenn also keine Zündung eintrat, war auch keine wärmeliefernde Reaktion am Thermolelement erkennbar. In anderen Fällen, wenn Zündung erfolgte, wurde das Element chemisch angegriffen und musste entfernt werden. Auf jeden Fall war die Temperatur an der Kreuzungsstelle bereits aus den Temperaturen der einzelnen Strahlen angenähert zu entnehmen.

Die ganze Apparatur stand in der freien Luft.

Die ersten Versuche zeigten, dass Zündung im Gasraum erst etwa bei 250° erfolgte.

In einer zweiten Serie wurden viele Versuche ausgeführt, in denen Zündung „im Gas" unterhalb 290° C nicht beobachtet wurde.

Wenn aber ein im Inneren elektrisch geheiztes enges Glasrohr mit geschlossenem Ende, dessen Aussenwand die Temperatur von 150° bis 160° C besass, in den Kreuzungspunkt der Strahlen gebracht wurde, so entflammte das Gemisch manchmal sofort, manchmal nach einigen Sekunden. Die Flamme ging dabei von der Glaswand aus.

Die Versuche lehrten also, dass Zündung im freien Gasraum oft erst oberhalb 290° C, jedenfalls aber nicht unter 250° C erfolgte. An einem Glasstab jedoch explodiert das Gemisch bei viel niedrigerer Temperatur. Dieses Resultat steht in Übereinstimmung mit den vorher erwähnten Versuchen von Alyea und Haber mit Wasserstoffknallgas.

Wenn die Strahlen sich kreuzen, so stellen sich sicherlich alle Mischungsverhältnisse von Schwefelkohlenstoff und Sauerstoff an der Kreuzungsstelle her, und wenn die Strahlen, die sich kreuzen, dieselbe Temperatur haben, so kann man mit Annäherung behaupten, dass auch alle Mischungsverhältnisse bei derselben Temperatur hergestellt werden. Die Versuche lehren also, dass es kein Gemisch aus CS_2-Dampf und Sauerstoff gibt, das im freien Gasraum unterhalb 250° C sofort explodiert. Ob ein Gemisch existiert, welches im freien Gasraum unter gewöhnlichem Druck bei längerem Verweilen auf einer Temperatur unter 250° C zur Explosion gelangen würde, kann nach der Strahlenmethode nach dem Wesen derselben nicht gesagt werden.

Was aber den Einfluss des Druckes anlangt, so sind Strahlenversuche bei anderem als atmosphärischem Druck nicht gemacht worden. Umgekehrt aber geht aus den später beschriebenen Versuchen in geschlossenen Gefässen hervor, dass unter atmosphärischem Druck das Gemisch von 1 Teil CS_2 : 3 Teilen O_2 schon erheblich unterhalb 250° C an einer Glas- oder Quarzwand zündet.

2. Verfolgung der Reaktion zwischen Schwefelkohlenstoff und Sauerstoff in Gefässen von Glas und Quarz.

Die in diesen Versuchen benutzte experimentelle Anordnung war die folgende:

Das Reaktionsgefäss *A* aus Glas oder Quarz hatte ungefähr 100 cm³ Inhalt und wurde in dem elektrischen Ofen *B* gehalten. Seine Temperatur wurde mit einem Stickstoffthermometer gemessen, das

dicht an der Gefässwand anlag. Mittels des Kapillarschliffes *T* wurde das Gefäss durch die Kapillare *TKF* mit dem Kapillarhahn *F* verbunden. *G* war ein kapillares Quecksilbermanometer, dessen „Totraum" fast Null war. Der Schwefelkohlenstoff wurde in das kleine Gefäss *C* durch ein Seitenrohr eingeführt, mit flüssiger Luft ausgefroren, und die zurückbleibende Luft abgepumpt. Die Kolben *EE* enthielten Sauerstoff. *D* war ein gewöhnliches Überdruckmanometer (Quecksilber) und *P* ein Reserveausfriergefäss.

Die Versuche wurden auf folgende Weise ausgeführt. Die ganze Apparatur wurde zunächst mit der *Hg*-Pumpe evakuiert und die Temperatur des Reaktionsgefässes konstant gehalten; die Hähne *F*

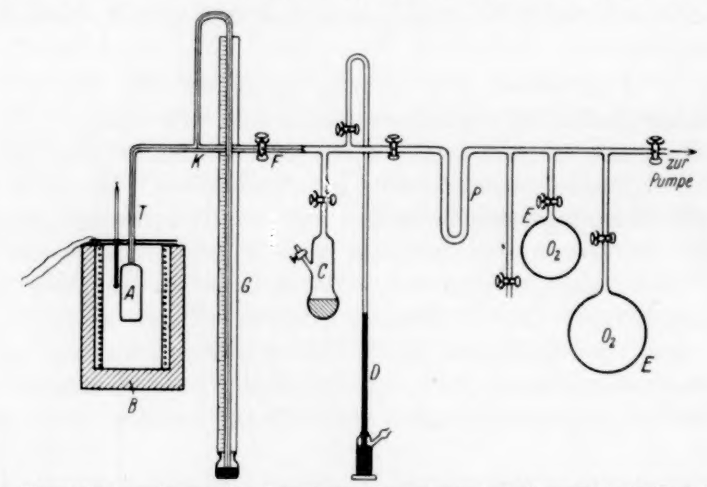


Fig. 3. Versuchsanordnung für konstante Temperatur und veränderlichem Druck.

und „zur Pumpe" wurden dann geschlossen. Darauf wurde Schwefelkohlenstoff in gewünschter Menge (Druckmessung) in das Reaktionsgefäss *A* gebracht, die Leitungsrohre wieder ausgepumpt und Sauerstoff zu *A* hinzugeführt. Es wurde immer dreimal so viel Sauerstoff als Schwefelkohlenstoff eingeführt. Vorläufige Versuche in einem Quarzgefäss zeigten, dass bei 130° C keine messbare Druckänderung einer $CS_2 + 3\,O_2$-Mischung bei Totaldrucken von 300 bis 600 mm zu bemerken war. Wenn man jedoch die Temperatur bei der Füllung um einige Grade höher wählte, so zündete die Mischung. Die Explosion verlief mit schwachem Knall und blauer Flamme.

Wenn Zündung nicht beim Füllen (sofort) eintrat, so wurde der zeitliche Verlauf des Druckes verfolgt und das Gemisch nach längerer

oder kürzerer Zeit wieder ausgepumpt. Wie die Versuche zeigen, können verschiedene Resultate auf diese Weise erhalten werden. In manchen Versuchen fand Explosion erst nach einer bis zu mehreren Minuten dauernden Induktionszeit statt, in der entweder keine oder eine geringe Druckänderung sich zeigte. Als normale Erscheinung wurde eventuell nach stundenlanger Druckkonstanz oder kleiner Druckänderung bei der Druckerniedrigung sofortige Explosion beobachtet. In einigen Versuchen blieb beim Auspumpen nach stundenlanger Druckkonstanz die Explosion aus, sei es, weil der Anfangsdruck bereits unter der unteren Druckgrenze des Explosionsbereiches lag, sei es, weil in dem Quarzgefäss die Wandung nicht völlig sauber war und von dem vorangehenden Versuch hemmende Explosionsrückstände an der Gefässwand verblieben waren. In der Explosion schied sich ein festes Produkt an der Wand ab; wurde ein neuer Versuch ohne Entfernung dieser Abscheidung vorgenommen, so zeigte sich eine längere Induktionszeit, und wenn die Abscheidung die Wand ganz bedeckte, so wurde Zündung nicht mehr beobachtet.

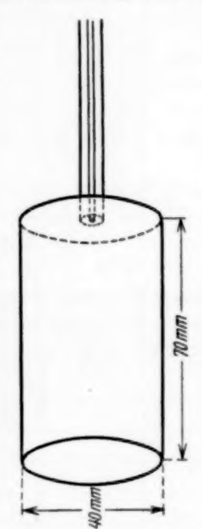


Fig. 4. Quarz-Reaktionsgefäss aus der Anordnung Fig. 3.

Die Einzelergebnisse sind in der Tabelle 2 zusammengestellt.

Aus den Daten dieser Tabelle sind die folgenden Ergebnisse zu entnehmen. Unterhalb etwa 140° C reagieren Schwefelkohlenstoff und Sauerstoff 1:3 sehr langsam miteinander. In einigen Versuchen bei

Tabelle 2. Versuche im Quarzgefäss Fig. 4.

Serie	Temper. in Grad C	Versuch Nr.	Druck in mm *Hg*		$\frac{CS_2}{O_2}$	Ergebnisse und Bemerkungen
			CS_2	O_2		
I	91	(1)	155	451	2·9	kleiner Druckfall in 14′0″
		(2)	151	440	2·9	keine Druckänderung in 9′
		(3)	101	305	3·0	„ „ „ 10′
II	109	(1)	159	453	2·9	14 mm Druckfall in 0′52″; danach Druck konstant
		(2)	150	446	3·0	2 mm Druckfall in 22′30″
III	131	(1)	155	447	2·8	keine Druckänderung in 23′

Tabelle 2 (Fortsetzung).

Serie	Temper. in Grad C	Versuch Nr.	Druck in mm Hg		$\frac{CS_2}{O_2}$	Ergebnisse und Bemerkungen
			CS_2	O_2		
IV	139	(1)	154	442	2·8	explodierte bei Einleitung des Sauerstoffs
		(3)	150	445	3·0	10 mm Druckfall in 5′ 30″; zündete beim Auspumpen bei ungefähr 115 mm Totaldruck
		(2)	155	430	2·8	7 mm Druckfall in 7′; zündete beim Auspumpen bei ~ 90 mm
V	146	(1)	153	454	3.0	4 mm Druckfall in 3′; danach Druck konstant
		(2)	152	451	3·0	6 mm Druckfall in 3′: danach Druck konstant
		(3)	98	302	3·1	4 mm Druckfall in 3′; danach Druck konstant
VI	149	(1)	150	451	3·0	16 mm Druckfall in 16′; zündete beim Auspumpen bei ~ 190 mm
		(2)	154	452	2·9	7 mm Druckfall in 2′ 10″; zündete beim Auspumpen bei ~ 195 mm
		(3)	147	444	3·0	6 mm Druckfall in 2′; zündete beim Auspumpen bei ~ 240 mm
		(4)	145	448	3·1	10 mm Druckfall in 2′; zündete beim Auspumpen bei ~ 260 mm
		(5)	155	453	2·9	nach 1′ 0″ ausgepumpt; zündete bei ~ 205 mm
		(10)	156	450	2·9	zündete nach 0′ 3″
		(11)	163	474	2·9	7 mm Druckfall in 3′ 0″; zündete beim Auspumpen bei ~ 240 mm
		(12)	154	452	2·9	zündete beim Auspumpen bei ~ 200 mm
		(6)	105	330	3·1	zündete beim Auspumpen bei ~ 235 mm
		(7)	55	165	3·0	zündete nach 0′ 8″
		(8)	47	142	3·0	„ „ 0′ 13″
		(9)	33	102	3·1	„ „ 15′ 0″
VII	149	(2)	153	451	2·9	8 mm Druckfall in 0′ 5″, 10 mm in 3′ 0″; keine Zündung beim Auspumpen
		(4)	157	440	2·8	keine Druckänderung in 1′ 30″; keine Zündung b. Auspumpen
		(3)	156	440	2·8	11 mm Druckfall in 5′ 30″; keine Zündung beim Auspumpen
		(1)	110	330	3·0	keine Druckänderung in 6′

Tabelle 2 (Fortsetzung).

Serie	Temper. in Grad C	Versuch Nr.	Druck in mm *Hg*		$\frac{CS_2}{O_2}$	Ergebnisse und Bemerkungen
			CS_2	O_2		
VIII	157	(1)	150	447	3·0	1 mm Druckfall in 1′ 0″; danach Druck konstant
IX	169	(2)	154	453	2·9	5 mm Druckfall in 13′ 0″; zündete b. Ausp. bei ~ 280 mm
		(3)	148	453	3·1	9 mm Druckfall in 6′ 30″; zündete beim Ausp. bei 220 mm
		(1)	132	400	3·0	zündete nach 0′ 5″
		(9)	129	399	3·1	„ b. Ausp. bei ~ 260 mm
		(7)	114	346	3·0	keine Druckänderung in 8′ 0″; zündete b. Ausp. bei ~ 215 mm
		(4)	100	305	3·0	8 mm Druckfall in 4′ 30″; zündete b. Ausp. bei ~ 220 mm
		(8)	75	225	3·0	keine Druckänderung in 6′; zündete b. Ausp. bei ~ 200 mm
		(6)	70	212	3·0	zündete nach 0′ 8″
		(5)	70	205	3·0	„ „ 6′
		(10)	50	151	3·0	keine Druckänderung in 10′ 0″; keine Zündung b. Auspumpen
X	179	(2)	170	447	2·6	12 mm Druckfall in 3′ 50″, danach Druck konstant; zündete beim Auspumpen bei ~ 175 mm
		(1)	153	452	2·9	zündete nach 0′ 2″
		(9)	145	438	3·0	8 mm Druckfall in 1′, danach Druck konstant; zündete beim Auspumpen bei ~ 155 mm
		(6)	123	367	3·0	keine Druckänderung in 7′ 0″; zündete b. Ausp. b. ~ 240 mm
		(7)	116	354	3·0	zündete nach 0′ 2″
		(3)	111	324	2·9	„ „ 0′ 8″
		(8)	105	302	2·9	20 mm Druckfall in 25′ 0″; zündete b. Ausp. bei ~ 155 mm
		(4)	90	273	3·0	zündete nach 0′ 7″
		(5)	53	185	3·2	keine Druckänderung in 5′ 0″; keine Zündung b. Auspumpen
XI	189	(2)	156	474	3·0	zündete nach 0′ 20″
		(5)	122	360	2·9	„ sofort
		(4)	118	411	3·5	„ nach 0′ 7″
		(1)	96	282	2·9	„ „ 0′ 17″
		(6)	77	—	—	„ sofort
		(3)	64	206	3·2	„ nach 0′ 13″
		(8)	53	162	3·1	„ „ 0′ 20″
		(9)	50	148	3·0	„ „ 1′ 0″

Tabelle 2 (Fortsetzung).

Serie	Temper. in Grad C	Versuch Nr.	Druck in mm Hg		$\frac{CS_2}{O_2}$	Ergebnisse und Bemerkungen
			CS_2	O_2		
XI	189	(7)	44	130	3·0	keine Druckänderung in 14′; keine Zündung b. Auspumpen
		(10)	34	—	—	zündete sofort
XII	199	(2)	154	—	—	" "
		(1)	117	—	—	" "
		(3)	97	298	3·1	" nach 0′ 25″
		(4)	32	114	3·5	keine Druckänderung in 7′; keine Zündung b. Auspumpen
XIII	209	(4)	170	—	—	zündete sofort
		(3)	159	454	2·8	" nach 0′ 4″
		(2)	138	—	—	" sofort
		(1)	130	396	3·0	" nach 0′ 7″
		(5)	105	334	3·2	" " 0′ 42″
		(6)	68	213	3·1	" " 2′ 20″
		(7)	50	151	3·0	" " 2′
		(8)	45	136	2·0	" " 4′
		(9)	26	82	3·1	keine Druckänderung in 10′ 0″; keine Zündung b. Auspumpen

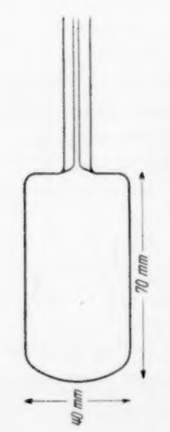


Fig. 5. Glasgefäss benutzt an Stelle von Fig. 4.

verhältnismässig hohem Druck wird ein sehr langsamer kleiner Druckfall beobachtet, der mindestens 20 bis 25mal kleiner als der Druckfall ist, der eine Explosion begleitet. Dieser Druckfall ist von dem jeweiligen Zustand der Wand stark abhängig und in vielen Fällen gar nicht zu beobachten.

Bei Temperaturen oberhalb 140° C findet unter besonderen Druckbedingungen bei der Einführung von Sauerstoff in Schwefelkohlenstoff Explosion statt; insbesondere gilt dies für mittlere Drucke, d. h. Schwefelkohlenstoffdrucke von 50 bis 100 mm Hg. Bei höherem Druck findet Zündung bei der Einleitung des Sauerstoffs seltener statt, in mehreren Fällen aber zündete das Gemisch bei solchen hohen Drucken nach einer Induktionszeit, während deren keine Druckänderung merklich war. Wenn aber ein solches Gemisch von CS_2+3O_2, das bei etwa 169° C nach längerer Zeit nicht explodiert hatte, ausgepumpt wurde, so knallte es bei einem Totaldruck, der

von der Temperatur ziemlich stark abhängig war (siehe Tabelle 2 IX 2, 3, 9, 4, 7, 8; X 2, 9, 6).

Es ist zu bemerken, dass während der Induktionsperioden eine Lumineszenz sichtbar wurde. Die Natur dieser Erscheinung bedarf weiterer Untersuchung.

Bei sehr kleinen Drucken ist während längerer Zeit keine Reaktion und auch keine Explosion zu beobachten und das Gemisch entflammt auch nicht während der Evakuierung.

Die Versuche wurden in einem Glasgefäss (Fig. 5) wiederholt, in dem sie (Tabelle 3) regelmässiger als in dem Quarzgefäss (Tabelle 2) verliefen. Kleine, auf Wandreaktion hinweisende Druckänderungen traten nicht auf.

Aus Tabelle 3 ist zu schliessen, dass die niedrigste Temperatur, bei welcher Explosion zu erhalten ist, annähernd 140° C ist. Bei 153° liegt der obere Grenzdruck der Explosion bei 200 mm oder etwas darunter.

Tabelle 3. Versuche im Glasgefäss.

Serie	Temper. in Grad C	Versuch Nr.	Druck in mm Hg		$\frac{CS_2}{O_2}$	Ergebnisse und Bemerkungen
			CS_2	O_2		
I	91	(1)	154	452	2·96	keine Druckänderung in 78′
		(2)	150	458	3·0	2 mm Druckfall in 92′
II	119	(1)	148	452	3·0	1 mm Druckfall in 82′
III	128	(1)	170	501	2·97	2 mm Druckfall in 135′
IV	140	(1)	150	445	2·97	keine Druckänderung in 52′, zündete b. Ausp. b. ~ 170 mm
		(2)	126	362	2·9	keine Druckänderung in 8′, keine Zündung b. Ausp.
		(3)	104	340	3·3	keine Druckänderung in 5′0″, keine Zündung b. Ausp.
		(4)	97	300	3·1	keine Druckänderung in 19′0″, zündete b. Ausp. b. ~ 150 mm
		(5)	67	213	3·1	1 mm Druckfall in 15′0″, keine Zündung b. Ausp.
V	153	(1)	158	484	3·0	keine Druckänderung in 5′0″, zündete b. Ausp. b. ~ 210 mm
		(2)	157	448	2·9	keine Druckänderung in 14′0″, zündete b. Ausp. b. ~ 200 mm
		(3)	148	448	3·0	2 mm Druckfall in 10′0″, zündete b. Ausp. b. ~ 230 mm

Tabelle 3 (Fortsetzung).

Serie	Temper. in Grad C	Versuch Nr.	Druck in mm Hg		$\frac{CS_2}{O_2}$	Ergebnisse und Bemerkungen
			CS_2	O_2		
V	153	(4)	98	330	3·3	keine Druckänderung in 9′, zündete b. Ausp. b. 190 mm
		(5)	84	311	3·8	zündete nach 0′ 25″
		(6)	58	198	3·4	„ „ 0′ 14″
		(7)	45	140	3·1	„ „ 6′ 0″
VI	159	(1)	153	463	3·0	keine Druckänderung in 5′ 0″, zündete b. Ausp. b. ~ 210 mm
		(2)	138	400	2·9	zündete nach 0′ 5″
		(3)	123	369	3·0	keine Druckänderung in 5′, zündete b. Ausp. b. ~ 180 mm
		(4)	99	266	2·7	zündete nach 0′ 15″
		(5)	76	—	—	„ sofort
		(6)	42	126	3·0	„ nach 0′ 4″
		(7)	32	108	3·0	„ „ 0′ 5″
VII	194	(1)	75	230	3·1	„ „ 5′ 5″
		(2)	47	167	3·5	„ „ 0′ 7″
		(3)	38	111	3·2	„ „ 0′ 45″
		(4)	27	85	3·1	„ „ 3′
		(5)	16	54	3·3	keine Druckänderung in 8′ 0″, keine Zündung b. Auspumpen

3. Bestimmung der Zündungsgrenzen im Glasrohr.

Obwohl die Versuche im Glasreaktionsgefäss viel regelmässiger als im Quarz verlaufen, bleibt es doch fast unmöglich, mit der Evakuierungsmethode einen reproduzierbaren Wert für die obere Druck-

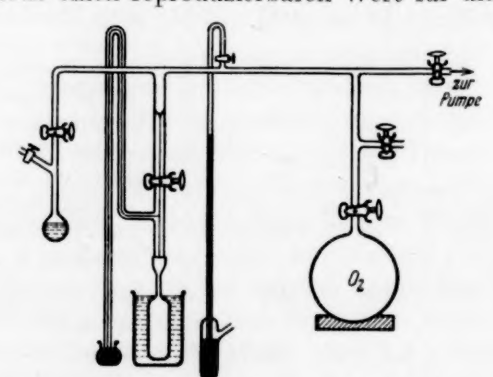


Fig. 6. Füllvorrichtung bei der Methode der konstanten Dichte und veränderlichen Temperatur.

grenze der Explosion zu erhalten. Der Mangel an Reproduzierbarkeit scheint in der Verunreinigung der Wände durch Explosionsprodukte zu liegen, die schwer quantitativ vor dem neuen Versuch zu entfernen sind. Es wurde daher eine neue Serie von Versuchen nach der „Methode der konstanten Dichte und der veränderlichen Temperatur" ausgeführt, in welcher die Zündung in kleinen sauberen Glasröhrchen studiert wurde. Die Methode ist schon erklärt worden.

Für die Einfüllung wurde die gezeichnete Anordnung (Fig. 6) benutzt. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Bestimmung der Zündungsgrenzen in Glasröhren
(Fig. 7).

Die Grösse der benutzten Glasrohre folgt aus der Figur:

In den folgenden Tabellen bedeuten:

p_0 = Totaldruck (mm Hg) nach der Einfüllung.

r = Verhältnis O_2/CS_2.

T_0 = Temperatur °C, bei welcher die Einfüllung stattfand.

$p_{\text{ber.}}$ = Totaldruck bei der Temperatur des Ölbades.

Der Schwefelkohlenstoff wurde zuerst eingefüllt, dann der Sauerstoff, der die Schwefelkohlenspuren aus dem Hals des ausgezogenen Reagenzglases entfernte. Infolgedessen konnte dann der Hals ohne Explosion abgeschmolzen werden. Da die Einfüllung bei gewöhnlicher Temperatur geschah, bestand beim Abschmelzen Unterdruck.

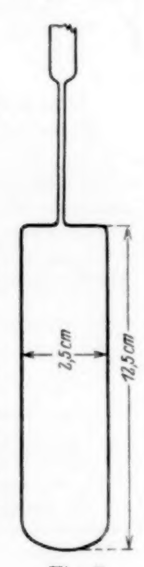


Fig. 7.

Tabelle 4. Serie I. Temperatur des Ölbades 169° C, $T_0 = 18°$ C.

Versuchs-Nr.	r	p_0	$p_{\text{ber.}}$	Ergebnisse und Bemerkungen
8	3·5	28	42·5	in 3′ keine Zündung
9	2·9	35	53·1	„ 3′ „ „
4	3·0	60	91·1	zündete nach 0′30″
6	2·9	100	152	„ „ 0′40″
10	3·0	125	190	„ „ 0′35″
11	3·0	143	212	in 3′ keine Zündung
7	3·0	160	243	„ 5′ „ „
3	3·0	305	463	„ 5′ „ „ (Rohr wurde grau)
2	3·0	395	600	„ 5′ „ „ („ „ „)
5	2·9	505	768	„ 5′ „ „ („ „ „)
1	2·9	599	910	„ 6′ „ „

Untere Grenze liegt zwischen 53·1 bis 91·1 mm, angenommen: 72·1 mm.
Obere Grenze liegt zwischen 190·0 bis 212·0 mm, angenommen: 201·0 mm.

Serie II. Temperatur des Ölbades 159° C, $T_0 = 19°$ C.

Versuchs-Nr.	r	p_0	$p_{ber.}$	Ergebnisse und Bemerkungen
9	3·5	28	41·4	in 3′ 0″ keine Zündung
10	2·9	35	51·7	„ 3′ „ „
11	2·9	47	69·5	zündete nach 0′ 8″
12	2·9	63	93·2	„ „ 0′ 9″
7	2·9	87	129	„ „ 0′ 14″
8	3·1	102	151	„ „ 0′ 20″
6	3·0	125	184·9	in 3′ keine Zündung
5	3·0	143	211·7	„ 3′ „ „
4	3·0	190	281·0	„ 3′ 30″ „ „
3	3·0	266	394	„ 3′ 30″ „ „
2	3·0	339	500	„ 3′ 30″ „ „
1	3·4	436	644	„ 4′ „ „

Untere Grenze liegt zwischen 51·7 bis 69·5 mm, angenommen: 60·6 mm.
Obere Grenze liegt zwischen 151·0 bis 184·9 mm, angenommen: 168·0 mm.

Serie III. Temperatur des Ölbades 214° C, $T_0 = 19°$ C.

Versuchs-Nr.	r	p_0	$p_{ber.}$	Ergebnisse und Bemerkungen
3	3·5	28	46·6	in 2′ 30″ keine Zündung
4	3·0	323	538	zündete nach 0′ 10″
1	3·4	436	727	„ „ 0′ 30″
2	3·0	534	890	„ „ 0′ 30″
5	3·0	616	1028	in 3′ keine Zündung

Untere Grenze liegt zwischen 46·6 und 538 mm.
Obere Grenze liegt zwischen 890·0 bis 1028 mm, angenommen: 959 mm.

Serie IV. Temperatur des Ölbades 169° C, $T_0 = 22°$ C.

Versuchs-Nr.	r	p_0	$p_{ber.}$	Ergebnisse und Bemerkungen
1	3·0	24	36	in 3′ 15″ keine Zündung
2	3·0	36	53·9	zündete nach 1′ 10″
3[1]	3·1	53	80	„ „ 0′ 14″
4[1]	3·1	75	113·1	„ „ 0′ 15″
5[1]	3·0	104	157	„ „ 0′ 12″
6[1]	3·1	126	190	„ „ 0′ 25″
7	3·0	150	224·5	„ „ 0′ 15″
9	3·1	192	288	in 3′ keine Zündung
8	2·95	245	367	„ 3′ „ „
10	3·0	323	484·5	„ 3′ „ „ [2]
11	3·0	623	934	„ 3′ „ „ [2]

Untere Grenze angenommen als 53·9 mm.
Obere Grenze liegt zwischen 224·5 bis 228 mm, angenommen: 256·2 mm.

[1]) Temperatur der Einfüllung 20° C. [2]) Zündete sofort mit der Spitze des Handgebläses nach Entfernung vom Ölbad.

Serie V. Temperatur des Ölbades 199° C, $T_0 = 24°$ C.

Versuchs-Nr.	r	p_0	$p_{\text{ber.}}$	Ergebnisse und Bemerkungen
1	3·1	25	39·7	in 3′ keine Zündung
2	3·2	38	60·4	zündete nach 2′ 40″
3	2·9	55	87·5	„ „ 0′ 19″
4	3·1	98	156	„ „ 0′ 12″
5	3·0	172	273	„ „ 0′ 18″
6	3·1	236	375	„ „ 0′ 20″, rote Flamme
7	3·0	279	443	„ „ 0′ 24″
8	3·1	315	500	„ „ 0′ 15″, hellrot, Schwefel abgeschieden
9	3·0	357	567	in 3′ keine Zündung[1])
10	3·1	430	683	„ 3′ „ „ [1])

Untere Grenze als 60 mm angenommen.
Obere Grenze liegt zwischen 500 bis 567 mm, angenommen: 533·5 mm.

Serie VI. Temperatur des Ölbades 184° C, $T_0 = 20°$ C.

Vor Ausführung der Versuche wurden die Rohre unter Vakuum erhitzt, nicht aber, wie gewöhnlich, ausgewaschen. Die Eigentümlichkeiten, die sich manchmal bemerkbar machen, sind vermutlich dadurch zu erklären.

Versuchs-Nr.	r	p_0	$p_{\text{ber.}}$	Ergebnisse und Bemerkungen
2	3·6	23	35·8	zündete nach 0′ 15″
3	3·0	38	59·2	„ „ 0′ 30″
1	2·8	65	101·5	„ „ 1′ 25″
4	3·2	173	270	in 2′ 15″ keine Zündung
5	3·1	193	301	zündete nach 0′ 48″, rote Flamme
6	3·1	232	362	„ „ 0′ 30″
7	3·0	245	382	in 3′ keine Zündung
8	3·1	295	460	„ 3′ „ „ [1])
9	3·0	404	630	„ 3′ „ „ [1])

Untere Grenze offenbar $<$ 35·8 mm.
Obere Grenze liegt zwischen 362 bis 382 mm, angenommen: 372 mm.

Aus diesen Ergebnissen erhält man die Kurve Fig. 8, welche die Zündungsdruckgrenzen von $CS_2 : 3\,O_2$-Mischungen darstellt.

[1]) Zündete sofort mit der Spitze des Handgebläses nach Entfernung vom Ölbad.

Über die Einflüsse der Gefässdimensionen, des Mischungsverhältnisses $CS_2 : O_2$ und den Zusatz fremder Gase sowie über die Produkte der Verbrennung wird später berichtet werden.

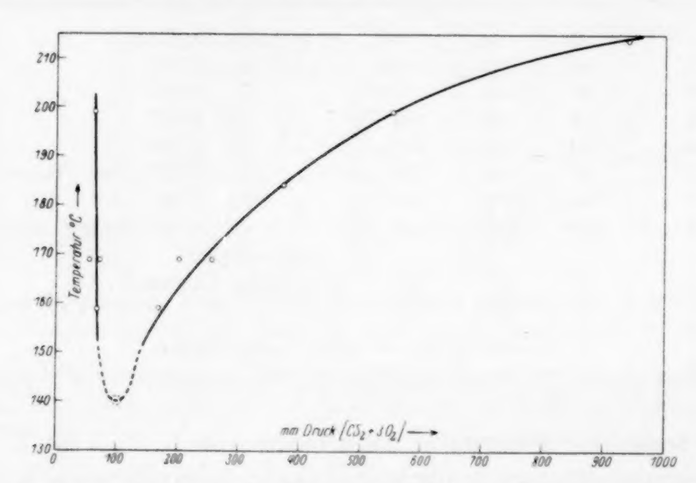


Fig. 8. Zündungsgrenze von $CS_2 : O_2$ 1:3 als Funktion von Druck und Temperatur.

Zusammenfassung.

Die thermische Reaktion zwischen Schwefelkohlenstoffdampf und Sauerstoff ist manometrisch untersucht worden. Unterhalb etwa 140° C in Glas- bzw. Quarzgefässen ist eine fast unmessbare kleine und offenbar an der Wand verlaufende Reaktion zu beobachten. Bei jeder Temperatur oberhalb etwa 140° C zündet das $CS_2 : 3O_2$-Gemisch zwischen zwei Druckgrenzen, ausserhalb derer nur die hier erwähnte kleine, langsame Druckänderung sich vollzieht. Der Übergang von der langsamen Reaktion zur explosiven Vereinigung ist an den beiden Grenzen scharf. Das Druckgebiet, in dem die Explosion erfolgt, erweitert sich mit steigender Temperatur.

Wenn man jedoch zwei vorher geheizte Strahlen, den einen aus CS_2, den anderen aus O_2, sich im wandfreien Raume kreuzen lässt, so ist vielleicht erst bei 290° C, aber jedenfalls nicht unterhalb 250° C, Zündung zu beobachten; während bei Berührung mit einem Glasstab von viel niedrigerer Temperatur eine Explosion eintritt.

Die kinetischen Verhältnisse dieses Prozesses sind offenbar den sogenannten „nichtstationären“ Explosionen von THOMPSON und

Hinshelwood, und Semenoff und seinen Mitarbeitern vollkommen analog; nach Alyea und Haber ist die obere Druckgrenze die Grenze der Zündung durch die Wand, die untere die Grenze der Fortpflanzung der Entzündung im freien Gasraum. Diese ist mit den hier studierten Erscheinungen in Einklang.

Für seine fördernde Anregung, unentbehrliche Hilfe und stetiges Interesse möchte ich Herrn Geheimrat Haber meinen herzlichsten Dank sagen.

Berlin-Dahlem, 30. Juli 1930.

Über das Verhalten radioaktiver Beschläge beim Erhitzen.

Von

W. Seith und A. H. W. Aten jr.

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 18. 9. 30.)

Beim Erhitzen eines Körpers, auf dessen Oberfläche sich ein radioaktiver Niederschlag befindet, verschwindet die ursprüngliche gleichmässige Verteilung der aktiven Schicht, während einzelne, verstreut liegende Konglomerate entstehen. Mit Hilfe dieser Erscheinung wurde der Nachweis erbracht, dass zwischen den Bleiionen eines Bleioxydträgers und denen eines darauf abgeschiedenen Bleichloridbeschlags ein kinetischer Austausch stattfindet.

Im Zusammenhang mit Untersuchungen, die im hiesigen Institut über die Selbstdiffusion kristallinischer Substanzen mittels radioaktiver Indicatoren[1]) ausgeführt worden sind, war es von Interesse, das Verhalten des aktiven Niederschlags des Thoriums beim Erwärmen zu untersuchen und insbesondere festzustellen, ob sich in der Hitze eine Ausbreitung durch Kriechen bemerkbar macht. VOLMER[2]) hat nämlich gezeigt, dass kristallinische, auf feste Unterlagen abgeschiedene Substanzschichten noch eine gewisse Beweglichkeit besitzen und sogar zu einer bemerkbaren Diffusion längs der Oberfläche befähigt sind.

Zunächst haben wir auf eine Platinoberfläche, die teilweise durch eine Blende bedeckt war, den aktiven Niederschlag des Thoriums durch Destillation bei einem Sauerstoffdruck von 0·1 mm kondensiert. Das Kondensat zeigte das Bild der benutzten Blende, wie aus Fig. 1 ersichtlich. Zwecks Aufnahme des Bildes wurde die Folie auf eine photographische Platte gelegt. Der nächste Schritt bestand im Erwärmen der Platinfolie im elektrischen Ofen, worauf die Aufnahme wiederholt wurde. Eine etwaige Ausbreitung des aktiven Niederschlags musste sich beim Vergleich der beiden Aufnahmen zeigen.

Während unterhalb 550° unsere Kondensate bei 3stündigem Erhitzen keine Änderung, weder in ihrer Lage noch in ihrem Äusseren, zeigten, konnten wir bei dieser Temperatur jedoch wahrnehmen, dass

---

1) G. v. HEVESY und W. SEITH, Z. Physik **56**, 790. 1929 und andere bisher unveröffentlichte Arbeiten. 2) M. VOLMER und G. ADHIKARI, Z. physikal. Ch. **119**, 46. 1926.

sich einige, unregelmässig verstreute schwarze Punkte auf dem gleichmässigen Untergrund bildeten. Bei höheren Temperaturen (600°) wurde die Erscheinung deutlicher und bei 700° verschwand der Hintergrund ganz und es liessen sich nur noch zahlreiche aktive Konglomerate erkennen, wie die Fig. 2 zeigt. Offenbar destillierten also bei diesen Temperaturen die kleinsten Teilchen zu den grösseren hinüber. Nach St. Loria[1]) fängt die Verdampfung des aktiven Niederschlags des Thoriums erst bei 700° an, und zwar soll bei niedrigen Temperaturen hauptsächlich das Bleiisotop *ThB* verdampfen. Bei Lorias



Fig. 1. Fig. 2.

Messungen wird aber die Zahl der endgültig von der Unterlage losgelösten Atome bestimmt, während in unserem Falle die Beweglichkeit wohl darauf zurückzuführen ist, dass die Teilchen sich zwar von der Trägerfläche loslösen können, aber sofort wieder auf dieselbe zurückfallen, wobei sie sich dann in einzelne Gruppen zusammenlegen. Es stimmt dies mit den Beobachtungen überein, die Volmer und Estermann[2]) über die Kondensation von Metallen gemacht haben. Wie Fig. 2 zeigt, hatten sich auch in dem ursprünglich leeren Mittelstreifen einzelne Punkte gebildet, und in einigen anderen Versuchen hatten sich sogar die meisten Konglomerate neben dem Beschlag abgesetzt, möglicherweise weil dieser Teil des Platinbleches ein wenig kälter war. Aus diesen Beobachtungen geht hervor, dass die aktiven Gruppen nicht beim Verdampfen der homogenen Schicht übriggeblieben sind, sondern dass sie sich erst in der Hitze gebildet haben. Bei einer weiteren Versuchsreihe wurde die Destillation statt in einer Sauerstoffatmosphäre in einer sehr verdünnten Chlorwasserstoffatmosphäre ausgeführt, wobei, wie verschiedentlich nachgewiesen wurde[3]), das *ThBO* in $ThBCl_2$ übergeht. Die Temperatur, bei der

[1]) St. Loria, Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung Wien, Nr. 83. 1915. [2]) M. Volmer und J. Estermann, Z. Physik **7**, 13. 1921. Siehe auch Z. physikal. Chem. **102**, 267. 1922. [3]) H. Schrader, Phil. Mag. **24**, 125. 1912. A. S. Russel, Pr. Roy. Soc. (A) **86**, 240. 1912. Phil. Mag. **24**, 134. 1912.

sich die oben beschriebene Erscheinung zuerst bemerkbar machte, war bei dem Oxyd und bei dem Chlorid innerhalb 20° gleich.

Nimmt man Quarzglas als Unterlage statt Platin, so sind die Oxydfilme wesentlich beständiger. Dieser Unterschied in der Verdampfung ist vermutlich auf die Bildung von *ThB*- (Blei-) Silicat zurückzuführen. Auch beim aktiven Wismut lässt sich dieser Unterschied feststellen[1]).

Ferner haben wir $ThBCl_2$ auf Bleioxydflächen kondensiert, um zu untersuchen, ob ein kinetischer Austausch zwischen dem Blei des Oxyds und dem damit isotopen *ThB* des Chlorids stattfindet. Lagern sich nämlich die abgeschiedenen aktiven Ionen in das Gitter ein, so ist die Wahrscheinlichkeit, dass gerade die vereinzelten aktiven Atome verdampfen, eine sehr geringe, während es noch viel unwahrscheinlicher ist, dass sich das *ThB* nachher selektiv kondensiert. Nach dieser Auffassung wäre also bei der Temperatur, wo beim Platin das Zusammenballen anfängt, bei der Bleioxydunterlage noch kein Effekt zu erwarten. Tatsächlich konnten wir, sogar bei einer bis 650° erhitzten Pastille, keine Änderung beobachten.

Interessant ist in diesem Zusammenhang die von C. Chamié[2]) beobachtete Erscheinung, dass fast alle aus Lösungen sowie alle aus Emanationen abgeschiedenen, radioaktiven Niederschläge, aus grösseren Aggregaten bestehen. Da unsere Beschläge vor dem Erhitzen in der Regel keine Inhomogenitäten aufwiesen, sammelten wir den aktiven Niederschlag statt durch Destillation direkt durch Rückstoss aus *Th*-Emanation auf *Pt*-Blech. Auch bei diesen Versuchen konnten wir, besonders auf sorgfältig gereinigten Flächen, oft nur eine ganz gleichmässige Schwärzung wahrnehmen, und wenn wir auch manchmal Gruppenbildung beobachten konnten, so war doch stets ein dichter, homogener Hintergrund deutlich vorhanden.

Es ergab sich also, dass bei den im Eingang erwähnten Diffusionsversuchen keine Störung durch Kriechen der radioaktiven Beschläge zu befürchten ist, da sie bei wesentlich tieferen Temperaturen ausgeführt werden.

Wir sind Herrn Prof. v. Hevesy für sein Interesse an dieser Arbeit zu grossem Dank verpflichtet.

[1]) W. Makower, Le Radium **6**, 50. 1909. [2]) C. Chamié, J. Physique Rad. **10**, 44. 1929. Vgl. auch O. Hahn und O. Werner, Naturw. **17**, 961. 1929.

Freiburg i. Br., Institut für physikalische Chemie der Universität.

Die photochemische Vereinigung von Chlor und Wasserstoff. II.

Von

Teiji Ichikawa.

Aus dem physikalisch-chemischen Institut der Kyoto Imperial University.

(Mit 14 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 21. 6. 30.)

Wie bereits im ersten Bericht beschrieben wurde, war das Prinzip der Arbeitsmethode, die DRAPER-Ausdehnung schnell und genau auf einem photographischen Film aufzuzeichnen. Die vorliegende Mitteilung beschäftigt sich hauptsächlich mit dem Studium des allerfrühesten Stadiums von DRAPER-Ausdehnung, speziell der Aufklärung der Natur der ersten Reaktion. Die Kettenlänge und die Dauer der Kette wurden berechnet. Im Hinblick auf die Versuchsresultate wurden einige kürzlich vorgeschlagene Mechanismen erörtert, und ein neuer Mechanismus aufgestellt, in welchem der Abbau der Komplexmolekeln $H_2O \cdot Cl_2$ eine wichtige Rolle als Primärreaktion spielt.

Einleitung.

Der Mechanismus der photochemischen Vereinigung von Chlor und Wasserstoff ist von vielen Forschern untersucht worden. Als Grundlage zur Aufstellung des Reaktionsmechanismus diente dabei stets die chemische Kinetik der Reaktion im stationären Zustand. Seitdem nun das EINSTEINsche photochemische Äquivalentgesetz nur auf die Primärreaktion angewandt werden darf, stellt das Studium des Anfangszustands der Reaktion ein sehr wichtiges und interessantes Problem zur Bestimmung des Mechanismus dar. Soweit dem Verfasser die Literatur bekannt ist, ist keiner der bisher vorgeschlagenen Mechanismen von diesem Gesichtspunkt aus betrachtet worden, und diese Untersuchung bezweckt, diesem Mangel abzuhelfen.

Prof. HORIBA und der Verfasser haben in ihrem ersten Bericht[1]) über diese Untersuchung schon die Arbeitsmethode beschrieben und eine Erläuterung der Vorversuchsergebnisse gegeben. Die vorliegende Arbeit beschreibt einige weitere Ergebnisse und versucht daraus den Reaktionsmechanismus zu erklären.

---

[1]) The Sexagint, eine Sammlung von Arbeiten, die Herrn Prof. OSAKA zur Feier seines 60. Geburtstages von seinen Schülern überreicht wurde.

Die Zuverlässigkeit der Arbeitsmethode und die Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeit.

Wie bereits im ersten Bericht beschrieben wurde, war das Prinzip der Arbeitsmethode, die Draper-Ausdehnung, welche als charakteristische primäre Erscheinung bei der Reaktion bekannt ist, schnell und genau auf einem photographischen Film aufzuzeichnen.

Die gesamte Versuchsanordnung zeigt Fig. 1. Das Reaktionsgefäss *A* besteht aus einem zylindrischen Glasgefäss, das an den Enden mit zwei planen Quarzplatten versehen ist. Die ganze Apparatur wird evakuiert und das Chlor und der Wasserstoff in *A* hinein-

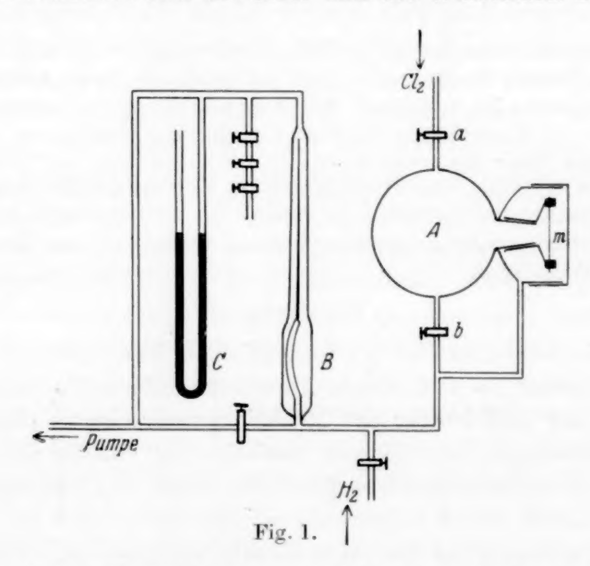


Fig. 1.

geleitet, und die Partialdrucke mit Hilfe eines Federmanometers *B* und des Quecksilbermanometers *C* bestimmt. Das Reaktionsgefäss trägt an einem seitlichen Stutzen eine dünne Glimmermembran, die andererseits von einer Kammer umgeben ist, die bei der Füllung des Reaktionsgefässes mit diesem in Verbindung steht. Nach der Füllung wirkt also auf beide Flächen der Membran der gleiche Druck. Dann werden die Hähne *a* und *b* geschlossen. Wenn das gemischte Gas in *A* belichtet wird und die Reaktion eintritt, steigt infolge der Reaktionswärme der innere Druck im Reaktionsgefäss und drückt auf die Glimmermembran, deren Lageänderung auf einem photographischen Film mit Hilfe eines optischen Hebels aufgezeichnet wird, wie aus der optischen Anordnung in Fig. 2 ersehen werden kann.

In der Fig. 2 ist *H* die Quarzquecksilberlampe, *F* das Filter, *S* der Belichtungsschieber, *A* das Reaktionsgefäss, *G* das Galvanometer, *L* die Lichtquelle des Oscillographen, *D* die Trommel mit dem photographischen Film und *M* der Motor, durch welchen die Trommel gedreht wird.

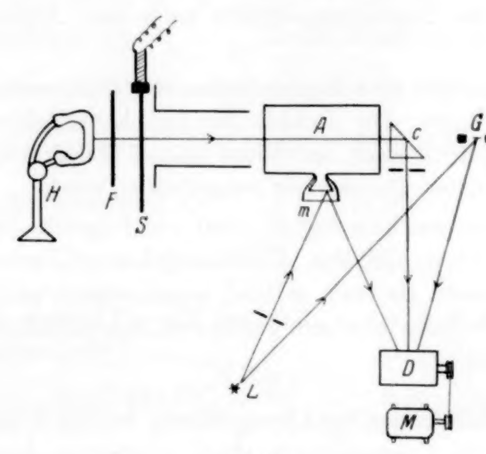


Fig. 2.

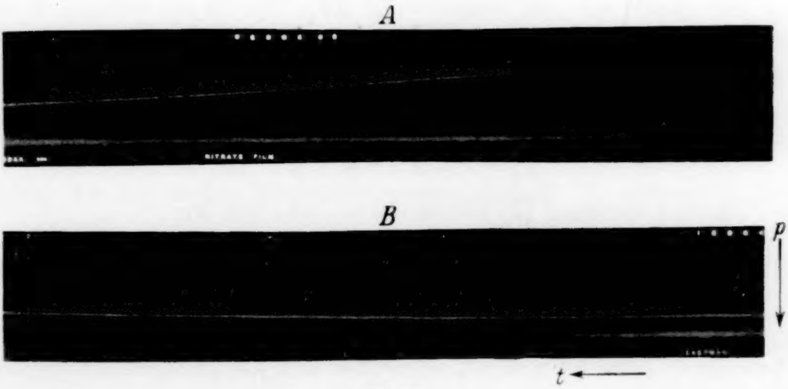


Fig. 3.

Ein Beispiel unserer Photographien ist in Fig. 3 wiedergegeben. *A* ist die Aufzeichnung des Augenblicks sofort nach der Belichtung. Die obere Wellenkurve ist die Aufzeichnung des hin -und hergehenden Laufes des Galvanometers mit 60 Schwingungen pro Sekunde, und dient als Zeitmassstab. Die mittlere Kurve, welche von dem Licht-

strahl beschrieben wird, den ein kleiner Spiegel an der Glimmermembran zurückwirft, zeigt, dass der Druck im Reaktionsgefäss sofort im Augenblick der Belichtung ansteigt. Die starke unterste Linie, welche durch den Lichtstrahl aus dem Prisma *c* entsteht, gibt unmittelbar die Dauer der Belichtung. *B* in Fig. 3 ist die Aufzeichnung der Druckabnahme oder des Abkühlungseffekts nach dem Aufhören der Belichtung.

Die charakteristischen Eigenschaften der Glimmermembran wurden vorher bestimmt. Die Punkte der Druckanstiegkurven und der Abkühlungskurven können an Hand dieser Eichkurven leicht als Drucke in Millimeter Quecksilber ausgedrückt werden.

Die Reaktionsgeschwindigkeit wird auf folgende Weise aus den Druckanstiegskurven und den Abkühlungskurven berechnet. Wenn das ideale Gasgesetz als noch geltend angenommen wird, ist der Zustand der Gasmischung in einem gegebenen Augenblick gegeben durch die Gleichung (1)

$$p_1 V = n R T_1, \tag{1}$$

worin V das Volumen des Reaktionsgefässes bedeutet und p_1 und T_1 der Druck und die Temperatur in einem gegebenen Augenblick sind. Durch Differentiation nach der Zeit t bekommen wir

$$\frac{dp_1}{dt} = \frac{nR}{V} \cdot \frac{dT_1}{dt}. \tag{2}$$

Die Anfangstemperatur und der Anfangsdruck im Reaktionsgefäss seien mit T und p bezeichnet. Wenn wir dann einsetzen:

$$T_1 = T + \Delta T; \quad p_1 = p + \Delta p$$

und davon Gleichung (2) subtrahieren, erhalten wir

$$\frac{d(\Delta p)}{dt} = \frac{nR}{V} \cdot \frac{d(\Delta T)}{dt}. \tag{3}$$

Wenn wir annehmen, dass dx Mole Salzsäure während des Zeitintervalls dt gebildet werden, berechnet sich die Temperaturerhöhung des Systems zu

$$dT_1 = \frac{Q \cdot dx}{s \cdot \delta \cdot V}, \tag{4}$$

wobei Q die Bildungswärme eines Mols Salzsäure und δ und s das spez. Gewicht und die spezifische Wärme der entsprechenden Gasmischung bedeuten. Nun läuft aber die Abkühlung gerade zur Zeit der Entwicklung der Reaktionswärme dieser entgegen, so dass die wahre

Temperaturerhöhung im System während der Reaktion ausgedrückt werden würde durch

$$dT_1 - dT'_1 = \frac{Q \cdot dx}{s \cdot \delta \cdot V} - dT'_1, \tag{5}$$

wobei dT'_1 den Abkühlungseffekt ausdrückt. Andererseits muss die Abkühlungsgeschwindigkeit, $-\frac{dT_1}{dt}$, eine Funktion der Temperaturdifferenz zwischen dem Reaktionssystem und der Umgebung sein, nämlich

$$-\frac{dT_1}{dt} = -\frac{d(\Delta T)}{dt} = f(T_1 - T) = f(\Delta T). \tag{6}$$

Dann lautet Gleichung (5)

$$dT_1 - dT'_1 = \frac{Q dx}{s \cdot \delta \cdot V} - f(\Delta T) \cdot dt. \tag{5'}$$

Setzt man diese $dT_1 - dT'_1$ an Stelle von $d(\Delta T)$ in Gleichung (3) ein, so bekommen wir

$$\frac{d(\Delta p)}{dt} = \frac{n \cdot R}{V} \cdot \frac{d(\Delta T)}{dt} = \frac{nRQ}{s\delta V^2} \cdot \frac{dx}{dt} - \frac{nR}{V} \cdot f(\Delta T). \tag{8}$$

$\frac{d(\Delta p)}{dt}$ ist unmittelbar durch die Druckanstiegskurve gegeben, $\frac{nRQ}{s\delta V^2}$ ist eine Konstante ($= K$) für kurze Zeiträume, da die Menge der gebildeten Salzsäure sehr klein ist gegen das Gesamtvolumen der reagierenden Gase, so dass die Änderung von s und δ vernachlässigt werden kann.

Wenn wir jetzt noch die Funktion $f(\Delta T)$ bestimmen können, können wir die wahre Reaktionsgeschwindigkeit $\frac{dx}{dt}$ unserer photochemischen Reaktion berechnen.

Die Bestimmung der Funktion $f(\Delta T)$.

Unter der Annahme des einfachen Abkühlungsgesetzes können wir Gleichung (6) schreiben

$$-\frac{d(\Delta T)}{dt} = f(\Delta T) = k(\Delta T). \tag{6'}$$

Nach der Beziehung $\Delta T = \frac{V}{nR} \Delta p$ können wir auch schreiben

$$-\frac{d(\Delta p)}{dt} = k(\Delta p) \quad \text{oder} \quad -\ln(\Delta p) = kt + C. \tag{7}$$

Wenn wir setzen $\Delta p = \Delta p_0$ für $t=0$, oder Δp_0 den Druck bedeutet in dem Augenblick, wenn der Schieber geöffnet wird, so erhalten wir

$$2{\cdot}303 \log \frac{\Delta p_0}{\Delta p} = kt. \tag{7'}$$

Der mittlere Wert von k in Gleichung (7′) wird aus dem Anfangspunkt und einigen anderen durch den Versuch gefundenen Punkten der Abkühlungskurve berechnet, wobei diese Punkte zweckmässig ziemlich weit von dem Anfangspunkt entfernt liegen.

Setzen wir den Wert für $f(\Delta T)$ in unsere Gleichung (8) ein, so erhalten wir

$$\frac{d(\Delta p)}{dt} + k(\Delta p) = \frac{nRQ}{s\delta V^2} \cdot \frac{dx}{dt} = K \frac{dx}{dt}. \tag{9}$$

Aus Gleichung (9) können wir leicht die Reaktionsgeschwindigkeit $\frac{dx}{dt}$ berechnen, wenn wir K kennen.

Die Draper-Ausdehnung ist nach Mellor[1]) eine kleine Explosion infolge der Reaktionswärme, und kürzlich haben auch Taylor und Elliot[2]) sie so gedeutet. Sie zeigten, dass die Grösse der Draper-Ausdehnung als unmittelbares Mass für die Reaktionsgeschwindigkeit genommen werden kann, und ihre Ergebnisse waren eine ziemlich selbstverständliche Folgerung, wenn die Draper-Ausdehnung als kleine Explosion betrachtet wird. Streng genommen muss die Draper-Ausdehnung als die Resultierende aus der Ausdehnung der Gasmischung im Reaktionssystem, die durch die Reaktionswärme hervorgerufen wird, und der Zusammenziehung, welche durch die Abkühlung infolge der Temperaturdifferenz zwischen Reaktionssystem und Umgebung entsteht, betrachtet werden. Die Grösse der bisher mit Bunsens und Roscoes Aktinometer erhaltenen Ausdehnung ist, wenn eine unserer Aufzeichnungen als Beispiel genommen wird, das Mass für den Punkt A in Fig. 4, wo die durch die Reaktionswärme hervorgerufene Ausdehnung gerade die durch die Abkühlung verursachte Zusammenziehung kompensiert. In solch einem Punkt A erhalten wir, da wir in Gleichung (9)

$$\frac{d(\Delta p)}{dt} = 0$$

setzen können,

$$K \frac{dx}{dt} = k(\Delta p)_s,$$

[1]) Mellor, J. Am. chem. Soc. **31**, 1291. 1902. [2]) Taylor und Elliot, Trans. Farad. Soc. **23**, 583. 1927.

und dieses ist nichts anderes, als das Ergebnis von TAYLOR und ELLIOT.

Die Reaktionsgeschwindigkeit in einem Punkt B in derselben Fig. 4, wo die Kurve sich noch im Anstieg befindet, ist nun gegeben durch die Gleichung (9)

$$K\frac{dx}{dt} = \frac{d(\Delta p)}{dt} + k(\Delta p). \tag{9}$$

Wie wir aus den folgenden Versuchen sehen werden, ändert sich $K\frac{dx}{dt}$ zuerst mit der Zeit, aber es erreicht sehr schnell einen konstanten Wert $[=k(\Delta p)]_s$ oder einen stationären Zustand — innerhalb eines Zeit-

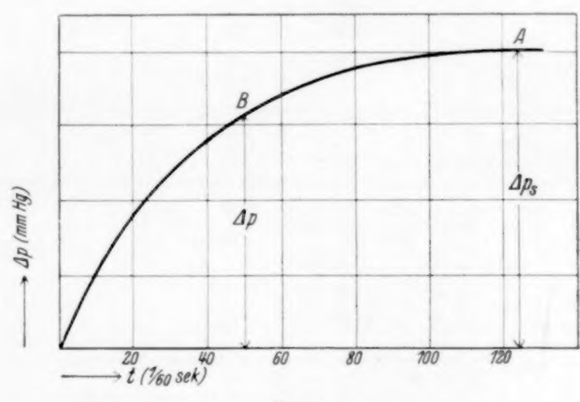


Fig. 4.

intervalls von $^2/_6$ bis $^4/_6$ Sekunde nach Beginn der Belichtung — während die Druckaufzeichnungskurve sich noch im aufsteigenden Zustand befindet.

Diese Betrachtungen zeigen, dass die Berechnungsmethode der Reaktionsgeschwindigkeit aus der Aufzeichnung streng richtig ist, und dass die Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit bis zur Erreichung eines stationären Zustandes einen wichtigen und interessanten Schluss zur Aufhellung des Reaktionsmechanismus erlaubt.

Die beiden folgenden Versuche sollen zeigen, in welchem Grade die nach der obigen Berechnungsmethode erhaltenen Ergebnisse mit den von vielen Forschern bis jetzt anerkannten experimentellen Tatsachen übereinstimmen.

Versuch I.

In diesem Versuch wurde der Partialdruck des Chlors konstant gehalten und der Partialdruck des Wasserstoffs verändert, und der Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit beobachtet. Tabelle 1 gibt die Versuchsergebnisse.

Die berechneten Werte in der Spalte der Abkühlungskurve in der Tabelle wurden gewonnen aus der Gleichung

$$-\frac{d(\Delta p)}{dt} = k(\Delta p), \tag{7}$$

wenn k gesetzt wird gleich

	0·023	in Nr. 1
	0·0314	„ „ 2
	0·0355	„ „ 3
und	0·0350	„ „ 4.

$\frac{dx}{dt}$ im stationären Zustand, berechnet aus den entsprechenden Werten von $K\frac{dx}{dt}$ ergibt sich zu:

Nr. 1	$\frac{dx}{dt} = 0{\cdot}0054$	$\frac{\text{mol}}{{}^1/_{60}\ \text{sec}} \cdot 10^{-6}$
„ 2	$= 0{\cdot}0133$	„
„ 3	$= 0{\cdot}0139$	„
„ 4	$= 0{\cdot}0139$	„

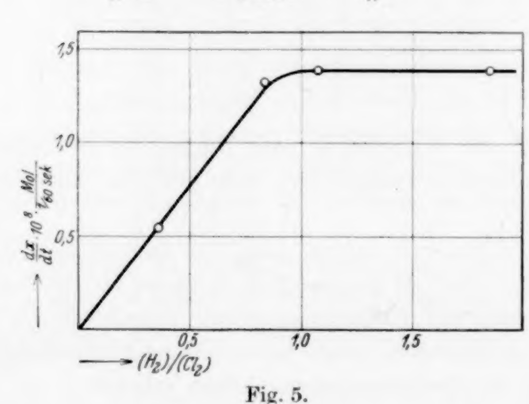


Fig. 5.

Wie man aus Fig. 5 ersieht, in welcher die Beziehung zwischen $\frac{dx}{dt}$ im stationären Zustand und $\frac{(H_2)}{(Cl_2)}$ graphisch dargestellt ist, wächst die Reaktionsgeschwindigkeit als lineare Funktion von (H_2), bis sie

Tabelle 1.

t ($^1/_{60}$ sec)	Nr. 1				Nr. 2				Nr. 3				Nr. 4			
	$(Cl_2) = 299$ mm Hg, $(H_2) = 109$ mm Hg, $\frac{(H_2)}{(Cl_2)} = 0{\cdot}36$				$(Cl_2) = 299$ mm Hg, $(H_2) = 251$ mm Hg, $\frac{(H_2)}{(Cl_2)} = 0{\cdot}84$				$(Cl_2) = 299$ mm Hg, $(H_2) = 324$ mm Hg, $\frac{(H_2)}{(Cl_2)} = 1{\cdot}08$				$(Cl_2) = 299$ mm Hg, $(H_2) = 422$ mm Hg, $\frac{(H_2)}{(Cl_2)} = 1{\cdot}70$			
	RC[1] (mm)	CC[2] (mm) gef.	CC[2] (mm) ber.	$K\frac{dx}{dt}$ $\left(\frac{mm}{^1/_{60}\,sec}\right)$	RC[1] (mm)	CC[2] (mm) gef.	CC[2] (mm) ber.	$K\frac{dx}{dt}$ $\left(\frac{mm}{^1/_{60}\,sec}\right)$	RC[1] (mm)	CC[2] (mm) gef.	CC[2] (mm) ber.	$K\frac{dx}{dt}$ $\left(\frac{mm}{^1/_{60}\,sec}\right)$	RC[1] (mm)	CC[2] (mm) gef.	CC[2] (mm) ber.	$K\frac{dx}{dt}$ $\left(\frac{mm}{^1/_{60}\,sec}\right)$
0	0·00	1·02	1·02	0·023	0·00	1·64	1·64	0·054	0·00	1·83	1·83	0·072	0·00	1·89	1·89	0·076
5	0·11	0·95	0·91	0·024	0·25	1·43	1·32	0·055	0·35	1·60	1·55	0·075	0·37	1·60	1·59	0·082
10	0·21	0·87	0·81	0·026	0·49	1·22	1·20	0·053	0·63	1·39	1·29	0·070	0·64	1·35	1·33	0·083
15	0·31	0·78	—	0·025	0·67	—	—	—	0·84	1·16	—	—	0·92	—	—	—
20	0·41	0·69	0·63	0·025	0·80	0·87	0·87	0·054	1·02	0·98	0·91	0·068	1·15	0·98	0·94	0·075
25	0·48	0·60	—	—	0·94	—	—	—	1·18	0·81	—	—	1·31	—	—	—
30	0·54	0·53	0·51	0·025	1·06	0·65	0·64	0·052	1·28	0·65	0·64	0·067	1·42	0·64	0·66	0·069
35	0·60	0·47	—	—	1·12	—	—	—	1·38	0·57	—	—	—	—	—	—
40	0·67	0·42	0·41	0·025	1·20	0·47	0·47	0·051	1·48	0·48	0·45	0·067	1·56	0·48	0·47	0·068
50	0·75	0·33	0·32	0·025	1·32	0·34	0·34	0·051	1·60	0·37	0·31	0·067	1·69	0·37	0·33	0·068
60	0·83	0·26	0·26	0·025	1·42	0·25	0·25	0·052	1·68	0·25	0·25	0·067	—	0·25	0·22	0·068
70	0·88	0·20	0·20	—	1·47	—	—	0·052	1·73	—	—	0·067	1·81	—	—	0·068
90	—	—	—	—	1·57	—	—	0·052	1·79	—	—	—	1·87	—	—	—

[1]) Druckanstiegskurve während der Belichtung. [2]) Abkühlungs- oder Druckabnahmekurve nach dem Verdunkeln.

den konstanten Wert im Punkt $\frac{(H_2)}{(Cl_2)} = 1$ erreicht. Ein ähnliches Ergebnis wurde von BODENSTEIN[1]) beobachtet, wobei die Reaktionsgeschwindigkeit einen konstanten Wert bei $\frac{(H_2)}{(Cl_2)} = \frac{1}{4}$ erreichte. Wie bei den Versuchen von G. K. ROLLEFSON[2]) wurde die Reaktionsgeschwindigkeit durch die folgende Gleichung wiedergegeben, wenn der Partialdruck des Chlors konstant gehalten wurde oder dies in bezug auf Wasserstoff im Überschuss war:

$$\frac{dx}{dt} = kJ(H_2) \cdot (Cl_2).$$

J ist die Intensität des einfallenden Lichts. Das Ergebnis stimmt sehr gut mit dem des obigen Versuchs überein.

Versuch II.

Unter Anwendung eines äquimolekularen Gemisches von Chlor und Wasserstoff und durch fortlaufendes Belichten beobachteten wir die Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit mit der Belichtungszeit. Um die charakteristischen Eigenschaften der Glimmermembran nicht zu zerstören, und um die photographische Aufzeichnung auszuwechseln, wurde die Belichtung gelegentlich unterbrochen. Es wurden zwei Serien solcher Versuche ausgeführt, und die Versuchsergebnisse sind in der Tabelle 2 zusammengestellt.

Die Zahlen in der zweiten Reihe des Kopfes der Tabelle geben die Gesamtbelichtungszeit vor der entsprechenden Aufzeichnung, und das k in der letzten Reihe wurde aus den Abkühlungskurven nach Gleichung (7) berechnet.

Die Reaktionsgeschwindigkeit $\frac{dx}{dt}$ in jeder Aufzeichnung wurde auf folgende Weise berechnet. Zur Berechnung von $\frac{dx}{dt}$ müssen wir den Wert von K in der entsprechenden Aufzeichnung kennen, welches dargestellt wird durch

$$K = \frac{n \cdot R \cdot Q}{s \cdot \delta \cdot V^2}. \tag{10}$$

[1]) BODENSTEIN, Z. physikal. Ch. **85**, 297, 329. 1913. [2]) G. K. ROLLEFSON, J. Am. chem. Soc. **51**, 770. 1929.

Tabelle 2. A.

t ($^1/_{60}$ sec)	1. Aufz.		2. Aufz.		3. Aufz.		4. Aufz.		5. Aufz.		6. Aufz.		7. Aufz.		8. Aufz.		9. Aufz.	
	0		13·5 sec		31·5		90·5		142		236		330		452		577	
	RC (mm)	*CC* (mm)	*RC* (mm)	*CC* (mm)	*RC* (mm)	*CC* (mm)	*RC* (mm)	*CC* (mm)	*RC* (mm)	*CC* (mm)	*RC* (mm)	*CC* (mm)	*RC* (mm)	*CC* (mm)	*RC* (mm)	*CC* (mm)	*RC* (mm)	*CC* (mm)
0	0·00	—	0·00	—	0·00	—	0·00	—	0·00	—	0·00	—	0·00	—	0·00	—	0·00	—
5	0·37	3·64	0·38	—	0·46	—	0·52	—	0·43	—	0·34	—	0·29	—	0·19	—	0·14	—
10	0·64	3·29	0·74	—	0·89	—	1·06	—	0·91	—	0·72	—	0·58	—	0·37	2·12	0·28	1·66
15	0·98	2·97	1·08	3·38	1·38	3·54	1·49	—	1·30	—	1·04	—	0·87	—	0·55	—	—	—
20	1·30	2·68	1·41	3·00	1·70	3·00	1·91	—	1·70	3·07	1·30	2·97	1·15	2·76	—	1·64	0·54	1·48
25	1·66	2·40	1·73	2·56	2·06	2·69	2·24	3·20	2·07	2·60	1·57	—	1·40	—	0·86	—	—	—
30	1·96	2·16	2·04	2·27	2·33	2·37	2·74	2·86	2·41	2·32	1·82	2·48	1·63	2·36	—	1·42	0·78	1·25
35	2·20	1·95	2·32	2·02	2·64	2·06	3·08	2·59	2·67	2·10	2·09	2·24	1·84	—	1·16	—	—	—
40	2·49	1·75	2·60	1·82	2·84	1·88	3·36	2·27	2·97	1·90	2·32	2·03	2·01	1·94	—	1·23	1·00	1·06
45	—	1·58	2·84	1·65	3·08	—	—	2·05	3·20	1·72	—	1·83	—	—	1·38	—	—	—
50	2·84	1·41	3·07	1·50	3·33	1·54	—	1·82	—	1·43	2·74	1·66	2·40	1·67	1·48	—	1·19	0·90
60	3·16	1·15	3·41	1·20	3·66	1·24	—	1·50	—	—	3·06	1·38	2·63	1·40	1·66	—	1·36	0·75
70	3·40	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1·83	—	1·50	0·63
	$k = 0·0211$		$k = 0·0211$		$k = 0·0211$		$k = 0·0211$		$k = 0·0211$		$k = 0·0196$		$k = 0·0169$		$k = 0·0147$		$k = 0·0147$	

$p_{Cl_2} = p_{H_2} = 297$ mm *Hg*.

V (Volumen des Reaktionsgefässes) = 162 cm³.

Tabelle 2. B.

t ($^1/_{60}$ sec)	1. Aufz.		2. Aufz.		3. Aufz.		4. Aufz.		5. Aufz.		6. Aufz.		7. Aufz.		8. Aufz.	
	0		25		65		100		140		206		270		395	
	RC (mm)	*CC* (mm)	*RC* (mm)	*CC* (mm)	*RC* (mm)	*CC* (mm)	*RC* (mm)	*CC* (mm)	*RC* (mm)	*CC* (mm)	*RC* (mm)	*CC* (mm)	*RC* (mm)	*CC* (mm)	*RC* (mm)	*CC* (mm)
0	0·00	0·87	0·00	1·45	— 0·10	1·80	— 0·30	1·82	— 0·38	1.71	— 0·64	1·45	— 0·73	1·28	— 1·00	0·82
5	0·18	0·80	0·25	1·32	0·29	1·60	0·15	1·60	0·00	1·45	— 0·20	1·30	— 0·42	1·08	— 0·73	0·60
10	0·30	0·70	0·47	1·16	0·60	1·38	0·47	1·36	0·35	1·20	0·08	1·05	— 0·14	0·84	— 0·57	0·37
15	0·40	0·62	0·61	1·02	0·80	1·20	0·70	1·17	0·60	0·99	0·31	0·84	0·09	0·64	— 0·41	0·17
20	0·47	0·53	0·73	0·90	0·96	1·05	0·88	0·97	0·80	0·80	0·50	0·64	0·29	0·46	— 0·24	0·00
25	0·52	—	—	0·78	1·06	0·90	—	0·81	0·94	—	0·65	—	0·44	0·29	— 0·10	—
30	0·58	0·40	0·91	0·68	1·17	0·78	1·15	0·67	1·05	0·51	0·80	0·32	0·57	0·16	0·02	— 0·26
40	0·66	0·30	1·04	0·52	1·32	0·58	1·32	0·44	1·22	0·29	0·99	0·10	0·78	0·06	0·22	— 0·44
50	0·70	0·24	1·12	0·40	1·47	0·40	1·45	0·27	1·35	0·13	1·14	0·08	0·92	0·23	0·38	— 0·60
60	—	—	1·18	0·32	1·55	0·30	1·53	0·14	1·45	—	1·24	—	1·03	—	0·49	—
70	0·77	—	—	—	1·61	—	—	—	1·52	—	1·30	—	1·08	—	0·56	—
80	—	—	1·27	—	1·65	—	1·63	—	1·52	—	—	—	1·12	—	0·63	—
100	—	—	—	—	1·70	—	1·71	—	1·60	—	1·39	—	1·16	—	0·69	—
	$k = 0·0269$		$k = 0·0267$		$k = 0·0267$		$k = 0·0267$		$k = 0·0267$		$k = 0·0285$		$k = 0·0284$		$k = 0·0300$	

$p_{Cl_2} = p_{H_2} = 319$ mm Hg.

$V = 52$ cm^3.

Die Berechnung von K.

Die Werte n, δ und s werden berechnet unter der Annahme der Anwendbarkeit der idealen Gasgesetze und des DALTONschen Gesetzes der Partialdrucke, nämlich zu

$$n = \frac{V(p_{Cl_2} + p_{H_2})}{RT} = \frac{Vp}{RT}$$

$$\delta = \frac{p_{Cl_2}\frac{V}{RT}\cdot M_{Cl_2} + p_{H_2}\cdot\frac{V}{RT}M_{H_2}}{V} = \frac{p_{Cl_2}\cdot M_{Cl_2} + p_{H_2}\cdot M_{H_2}}{RT},$$

wobei M_{Cl_2} und M_{H_2} die Molekulargewichte von Chlor und Wasserstoff bedeuten.

$$s = \frac{c_{v_{Cl_2}}\cdot p_{Cl_2}\cdot M_{Cl_2} + c_{v_{H_2}}\cdot p_{H_2}\cdot M_{H_2}}{p_{Cl_2}\cdot M_{Cl_2} + p_{H_2}\cdot M_{H_2}} = \frac{C_{v_{Cl_2}}\cdot p_{Cl_2} + C_{v_{H_2}}\cdot p_{H_2}}{p_{Cl_2}\cdot M_{Cl_2} + p_{H_2}\cdot M_{H_2}}, \quad (11)$$

wobei $c_{v_{Cl_2}}$ und $c_{v_{H_2}}$ die spezifischen, und $C_{v_{Cl_2}}$ und $C_{v_{H_2}}$ die Molarwärmen von Cl_2 und H_2 bei konstantem Volumen bedeuten. Aus diesen Werten bekommen wir

$$K = \frac{p\cdot Q\cdot R}{V\left(p_{Cl_2}\cdot C_{v_{Cl_2}} + p_{H_2}\cdot C_{v_{H_2}}\right)}$$

$Q = 22000$ cal,
$R = 0{\cdot}08207$ Liter/Atm.,
$V =$ Volumen des Reaktionsgefässes in Liter.

Die Molarwärmen von Chlor und Wasserstoff bei konstantem Druck wurden zuerst nach den Formeln von LEWIS und RANDALL berechnet:

Chlor:

$$C_p = 7{\cdot}4 + 0{\cdot}001\ T.$$

Wasserstoff:

$$C_p = 6{\cdot}50 + 0{\cdot}0009\ T.$$

Darauf wurden die Molarwärmen bei konstantem Volumen, $C_{v_{Cl_2}}$ und $C_{v_{H_2}}$, berechnet aus den Verhältnissen $\frac{C_p}{C_v}$; für Chlor $= 1{\cdot}34$ und für Wasserstoff $= 1{\cdot}408$.

Unter den Faktoren in K ist s, gemäss der Bildung von HCl, nun eine Funktion der Belichtungszeit, und daher ist der Wert von s in der entsprechenden Aufzeichnung zur Berechnung von K notwendig.

s in der ersten Aufzeichnung wird aus der Zusammensetzung der am Anfang genommenen Gasmischung wie oben berechnet. Bei äquimolarer Mischung können wir in Gleichung (10) setzen

$$p_{Cl_2} = p_{H_2} = p_0.$$

Wenn nun der Anteil p_1 von dem Anfangsdruck p_0 in die Reaktion eintritt und die entsprechende Menge an HCl durch eine Belichtungszeit von t sec gebildet wird, wird s

$$s = \frac{\left(C_{v_{Cl_2}} + C_{v_{H_2}}\right)(p_0 - p_1) + 2\,p_1\,C_{v_{HCl}}}{(p_0 - p_1)(M_{Cl_2} + M_{H_2}) + 2\,p_1\,M_{HCl}} \tag{12}$$

und wenn ds die Änderung von s während des Zeitraums dt bedeutet, wird die Gesamtänderung von s während irgendeines Zeitintervalls gegeben durch die Gleichung (13)

$$\Delta s = \int \frac{ds}{dt} \cdot dt = \int \frac{ds}{dp} \cdot \frac{dp}{dt} \cdot dt. \tag{13}$$

Aus Gleichung (12) erhalten wir

$$\frac{ds}{dp} = \frac{-\left(C_{v_{Cl_2}} + C_{v_{H_2}} - 2\,C_{v_{HCl}}\right)}{2p_0\,M_{HCl}} = \frac{-1{\cdot}25}{2p_0\,M_{HCl}}.$$

Setzen wir dies in Gleichung (13) ein, bekommen wir

$$\Delta s = \int \frac{ds}{dt} \cdot dt = \frac{-1{\cdot}25}{2\,p_0\,M_{HCl}} \int \frac{dp}{dt} \cdot dt. \tag{14}$$

$\int \frac{dp}{dt} \cdot dt$ kann nicht unmittelbar aus dem Versuch erhalten werden. Aber da K in der ersten Aufzeichnung sich aus Gleichung (10) und (11) berechnen lässt und daher auch $\left(\frac{dx}{dt}\right)_s - \frac{dx}{dt}$ im stationären Zustand — in der ersten Aufzeichnung durch Gleichung (9), so kann $\int \frac{dp}{dt} \cdot dt$ zwischen den beiden Aufzeichnungen berechnet werden, wenn man annimmt, dass das $\left(\frac{dx}{dt}\right)_s$ in der ersten Aufzeichnung noch gerade vor der zweiten Aufzeichnung gültig ist. Benutzt man diesen Wert, da Δs aus den beiden Aufzeichnungen durch Gleichung (13) erhältlich ist, so kann das K in der zweiten Aufzeichnung berechnet werden, und daher auch das $\frac{dx}{dt}$ der zweiten Aufzeichnung. Nun wird an Stelle des $\left(\frac{dx}{dt}\right)_s$ in der ersten Aufzeichnung das Mittel aus den $\left(\frac{dx}{dt}\right)_s$-Werten

in der ersten und zweiten Aufzeichnung als Reaktionsgeschwindigkeit zwischen den beiden Aufzeichnungen genommen. Und wieder wird K und $\frac{dx}{dt}$ der zweiten Aufzeichnung noch angenäherter berechnet. Auf diese Weise können die Reaktionsgeschwindigkeiten in jeder Aufzeichnung nacheinander berechnet werden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengestellt. Ebenso sind die Änderungen von p_0 und $\left(\frac{dx}{dt}\right)_s$ mit der Belichtungszeit in Tabelle 4 aufgeführt und graphisch in Fig. 6 dargestellt.

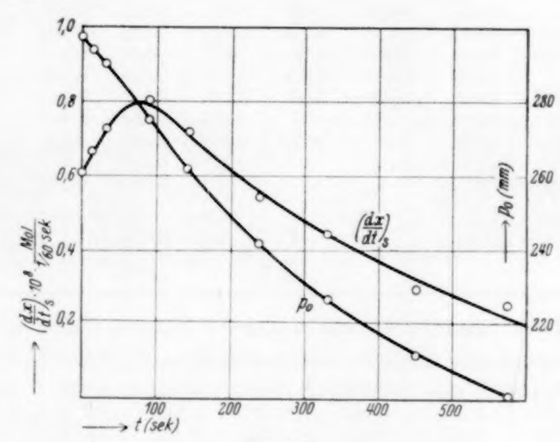


Fig. 6a.

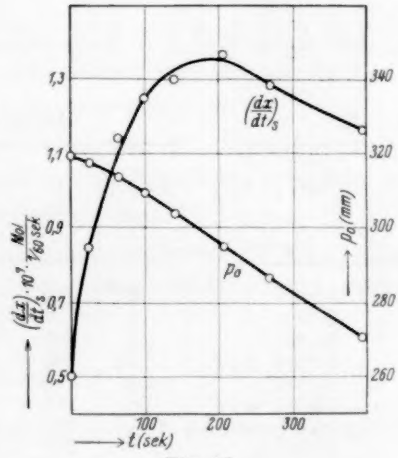


Fig. 6b.

Wie man in Fig. 6 sieht, durchlaufen die Reaktionsgeschwindigkeitskurven in beiden Versuchen A und B Maxima. Diese Erscheinung wird wahrscheinlich durch Verunreinigungen in der Gasmischung

Tabelle 3. A. $\frac{dx}{dt}\left(10^{-7}\cdot\frac{\text{mol}}{{}^{1}/_{60}\,\text{sec}}\right)$.

t ($^{1}/_{60}$ sec)	1. Aufz.	2. Aufz.	3. Aufz.	4. Aufz.	5. Aufz.	6. Aufz.	7. Aufz.	8. Aufz.	9. Aufz.
0	0·463	0·485	0·578	0·688	0·595	0·434	0·366	0·262	0·203
5	0·493	0·500	0·587	0·721	0·593	0·451	0·368	0·267	0·218
10	—	0·537	0·612	0·737	0·647	0·468	0·391	0·282	0·229
15	0·521	0·557	0·642	0·758	0·651	0·482	0·417	0·289	0·238
20	0·546	0·584	0·654	0·768	0·676	0·501	0·419	0·298	0·241
25	—	0·610	0·688	0·804	0·718	0·516	0·432	0·300	0·248
30	0·599	0·653	0·719	0·804	0·720	0·532	0·448	0·297	0·256
35	0·610	0·671	0·728	—	0·721	0·533	0·446	0·297	0·255
40	0·610	0·668	0·726	0·789	0·788	0·542	0·448	0·298	—
45	—	0·668	0·728	—	—	0·543	—	0·297	—
50	0·606	0·669	—	—	—	0·542	0·446	0·297	—

Tabelle 3. B. $\frac{dx}{dt}\left(10^{-7}\cdot\frac{\text{mol}}{{}^{1}/_{60}\,\text{sec}}\right)$.

t ($^{1}/_{60}$ sec)	1. Aufz.	2. Aufz.	3. Aufz.	4. Aufz.	5. Aufz.	6. Aufz.	7. Aufz.	8. Aufz.
0	0·101	0·137	0·206	0·208	0·203	0·196	0·161	0·107
5	0·076	0·116	0·167	0·177	0·180	0·172	0·148	0·106
10	0·063	0·102	0·141	0·163	0·170	0·159	0·144	0·105
15	0·059	0·093	0·126	0·149	0·158	0·149	0·136	0·107
20	0·056	0·088	0·121	0·137	0·144	0·145	0·133	0·109
25	0·055	0·086	0·115	0·131	0·130	0·139	0·128	0·113
30	0·054	0·084	0·114	0·125	0·131	0·136	0·128	0·116
40	0·050	0·084	0·114	0·125	0·128	0·136	—	0·116
50	0·050	—	—	—	0·129	0·136	—	—

Tabelle 4. A.

Nr. der Aufz.	t (sec)	p_0 (mm)	$\left(\frac{dx}{dt}\right)_s$ $\left(10^{-6}\cdot\frac{\text{mol}}{{}^{1}/_{60}\,\text{sec}}\right)$
1	0	297	0·0610
2	13·5	294	0·0668
3	31·5	290	0·0727
4	90·0	275	0·0804
5	142	262	0·0720
6	236	242	0·0542
7	330	227	0·0447
8	452	212	0·0297
9	577	201	0·0255

Tabelle 4. B.

Nr. der Aufz.	t (sec)	p_0 (mm)	$\left(\frac{dx}{dt}\right)_s$ $\left(10^{-6}\cdot\frac{\text{mol}}{{}^{1}/_{60}\,\text{sec}}\right)$
1	0	319·0	0·0050
2	25	317·2	0·0084
3	65	313·4	0·0114
4	100	309·0	0·0125
5	140	303·5	0·0129
6	206	294·8	0·0136
7	270	286·2	0·0128
8	395	269·8	0·0116

hervorgerufen. Um daher die Beziehung zwischen $\left(\frac{dx}{dt}\right)_s$ und p_0 im entsprechenden Zustand zu erhalten, müssen die Werte nach den Hochpunkten genommen werden. Zur Prüfung wurde folgende Gleichung genommen und k berechnet

$$\left(\frac{dx}{dt}\right)_s = k\,(p_0)^2; \qquad k = \frac{\left(\frac{dx}{dt}\right)_s}{(p_0)^2}.$$

Die Werte von k sind in Tabelle 5 zusammengestellt.

Tabelle 5. A.

Zur Zeit $t =$ (sec)	$\left(\frac{dx}{dt}\right)_s$	p_0^2	$k \cdot 10^6$
140	0·0703	69169	1·012
175	0·0645	64516	1·000
200	0·0607	61901	0·977
225	0·0570	59536	0·959
250	0·0540	57264	0·943
275	0·0505	51529	0·923

Tabelle 5. B.

Zur Zeit $t =$ (sec)	$\left(\frac{dx}{dt}\right)_s$	p_0^2	$k \cdot 10^6$
395	0·0116	72900	0·150
350	0·0120	76066	0·158
300	0·0125	79637	0·157
250	0·0130	83521	0·157
205	0·0136	86436	0·157

Tabelle 5 zeigt, dass die Werte von k nicht nur nicht genügend konstant im Versuch B, sondern auch nahezu im Versuch A sind. Dies stimmt mit dem bekannten Ergebnis von Bodenstein u. a. überein, nämlich

$$\left(\frac{dx}{dt}\right)_s = k(Cl_2)^2.$$

Die Versuchsergebnisse von Versuch A und B zeigen, dass die Methoden des Versuchs und der Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeiten vernünftig und zuverlässig sind.

Um diese Erörterung der Zuverlässigkeit zu beschliessen, sollen einige in den letzten beiden Versuchen erhaltene wichtige Ergebnisse hervorgehoben werden:

1. Die Reaktionsgeschwindigkeit im stationären Zustand wächst mit der Belichtungszeit, bis sie ein Maximum erreicht, und folgt dann der Gleichung

$$\left(\frac{dx}{dt}\right)_s = k(Cl_2)^2.$$

Das erste Ansteigen der Reaktionsgeschwindigkeit wird wahrscheinlich durch Verunreinigungen im Gasgemenge verursacht.

2. Die Reaktionsgeschwindigkeiten haben immer bestimmte Werte zur Zeit $t = 0$ und erreichen den stationären Zustand innerhalb eines Zeitraums von $^2/_6$ bis $^4/_6$ Sekunde nach der Belichtung. Das Fortschreiten von $\frac{dx}{dt}$ bis zum stationären Zustand würde eine enge Beziehung unmittelbar zum Reaktionsmechanismus enthalten.

3. Es muss bemerkt werden, dass $\left(\frac{dx}{dt}\right)_{t=0}$ näherungsweise den gleichen Wert in der dritten bis sechsten Aufzeichnung in Versuch B (Tabelle 2) hat, und dass die allmähliche Änderung in der $\frac{dx}{dt}$—t-Kurve der vierten bis achten Aufzeichnung im gleichen Versuch interessant ist im Hinblick auf den Reaktionsmechanismus, welcher später hier entwickelt wird.

4. Die Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeit wurde ausgeführt unter der Annahme, dass die Draper-Ausdehnung eine kleine Explosion ist. Die erhaltenen Ergebnisse stimmen gut mit den bisher beobachteten experimentellen Tatsachen überein, welche, gemäss Taylors Versuchen zeigen, dass die obige Annahme richtig ist.

Die Wirkung des kurzzeitigen Verdunkelns auf die Reaktion.

Zu den folgenden Versuchen, deren Hauptabsicht das Studium der Reaktionsgeschwindigkeitskurve bis zur Erreichung des stationären Zustands ist, wurde wieder ein Äquivalentgemisch der Gase genommen. Die Mischung wurde zuerst kurz belichtet und der Einfluss dieser Operationen auf die Reaktionsgeschwindigkeit untersucht. Die Zeitintervalle der ersten Belichtung und Verdunkelung wurden in geeigneter Weise verändert und die photographischen Aufzeichnungen fortlaufend aufgenommen. Die experimentelle Anordnung hierzu zeigt Fig. 7. Der Lichtstrahl der Quecksilberlampe geht durch ein Glasfilter F, dessen Durchlässigkeitsgrenze für ultraviolette Strahlen $330\,\mu\mu$ beträgt, eine Quarzlinse L_1, eine kleine runde Öffnung A und wird durch den Schieber S_1 abgeschlossen. S_2 ist ein gleitender Schieber, der an einem ausgespannten Draht entlang fällt. Sowohl S_1 als S_2 werden von den Elektromagneten M_1 und M_2 getragen, die eine gemeinsame Stromquelle haben. Wird nun ein Schalter geöffnet, so beginnen S_1 und S_2 ihre Bewegung zu gleicher Zeit, und von dem Augenblick an, in welchem S_1 vor der Öffnung wegfällt, erreicht der Lichtstrahl das Reaktionsgefäss R durch die zweite Quarzlinse L_2 als

paralleles Licht, bis der Schieber S_2 seitlich vor die Öffnung kommt und das Licht abschliesst. Solange S_2 an der Öffnung vorbeifällt, ist das Reaktionsgefäss verdunkelt und wird wieder belichtet, wenn S_2 vollständig an der Öffnung vorbeigegangen ist. Die Zeiträume der ersten Belichtung und der Verdunkelung können durch Veränderung der Neigung des Drahtes und der Länge von S_2 eingestellt werden.

Die beiden folgenden Versuche wurden mit Hilfe dieses Apparats ausgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6 aufgeführt.

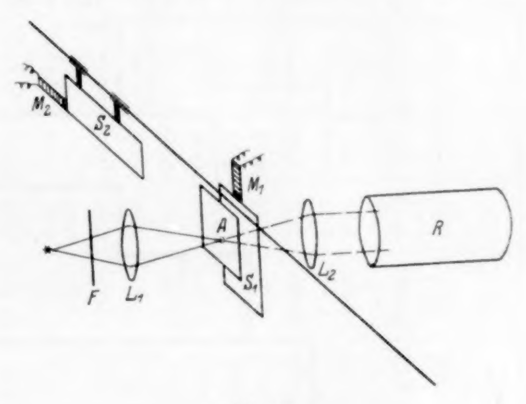


Fig. 7.

Das k in der letzten Spalte der Tabelle wurde nach Gleichung (7) berechnet. Es bleibt während des Versuchs unverändert, wie man deutlich aus den vorhergehenden Versuchen ersieht. Um die Wirkung von Verunreinigungen zu vermeiden, wurde das Gasgemisch im Reaktionsgefäss 150 Sekunden lang vor der Aufnahme der photographischen Aufzeichnung vorbelichtet. Die aus den experimentellen Ergebnissen in der obigen Tabelle berechneten Werte von $K\frac{dx}{dt}$ [1]) finden sich in Tabelle 7. Es wurde käuflicher Elektrolytwasserstoff benutzt, der durch Durchströmen eines geheizten Platinasbestrohres gereinigt war.

[1]) In diesem Versuche war die Gesamtänderung von s in Gleichung (10) sehr gering, da die Aufzeichnungen in einer Reihe von Versuchen nacheinander in einem kurzen Belichtungszeitraum gemacht wurden. Daher kann man annehmen, dass das K während des ganzen Versuches unverändert bleibt, so dass $K\frac{dx}{dt}$ als unmittelbares Mass für $\frac{dx}{dt}$ genommen werden kann.

Tabelle 6. A.

t ($^1/_{60}$ sec)	Druckanstiegkurve													Abkühlungskurve	
	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.	12.	13. Aufz.		
	Δp (mm)	Δp (mm)	Δp (mm)	Δp (mm)	Δp (mm)	Δp (mm)	Δp (mm)	Δp (mm)	Δp (mm)	Δp (mm)	Δp (mm)	Δp (mm)	Δp (mm)	t ($^1/_{60}$ sec)	Δp (mm)
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	—
2	0·03	0·03	0·03	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	5	—
3	0·05	0·05	0·05	0·05	0·05	0·05	0·05	0·05	0·05	0·05	0·05	0·05	0·05	10	—
4	0·07	0·07	0·07	0·07	0·07	0·07	—	0·07	0·07	—	—	—	—	20	—
5	0·10	0·10	0·10	0·10	0·10	0·10	0·10	0·10	0·10	0·10	0·10	0·10	0·10	30	—
7	0·17	0·17	0·18	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	40	—
10	0·29	0·29	0·29	0·30	0·30	0·30	0·29	0·29	0·28	0·27	0·25	0·24	0·24	50	—
15	0·40	0·40	0·38	0·50	0·49	0·49	0·50	0·44	0·44	0·44	0·37	0·37	0·37	60	1·35
20	0·42	0·41	0·42	0·61	0·62	0·61	0·61	0·59	0·58	0·59	0·54	0·53	0·50	70	1·15
25	0·43	0·43	0·44	0·64	0·65	0·64	0·64	0·73	0·72	0·72	0·62	0·64	0·60	80	0·98
30	0·51	0·43	0·44	0·67	0·66	0·66	0·66	0·85	0·84	0·84	0·76	0·76	0·72	90	0·83
35	0·65	0·52	0·43	0·80	0·67	0·65	0·65	0·86	0·88	0·88	0·86	0·86	0·84		
40	0·78	0·64	0·41	0·94	0·78	0·67	0·64	0·87	0·88	0·88	0·96	0·96	0·94		
45	—	—	—	—	—	0·78	0·61	0·98	0·86	0·86	0·98	0·98	0·97		
50	1·06	0·91	0·37	1·20	0·98	0·88	0·57	1·11	0·85	0·81	0·98	0·96	0·95		
55	—	—	—	—	—	0·98	—	1·23	0·89	—	1·04	0·92	0·89		
60	1·31	1·14	0·32	1·42	1·17	1·07	0·52	—	0·97	0·70	1·13	0·95	0·84		
65	—	—	—	—	—	—	—	—	1·07	—	1·20	1·02	—		
70	1·47	—	0·30	—	—	—	0·47	—	1·16	0·59	1·27	1·10	0·70		
80	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1·22	0·60	$k = 0·01603$	
Erste Belichtung	0—9			0—18				0—29	0—31		0—41				
Verdunkelt	9—24	9—27·5	9—70	18—28·5	18—33·5	18—37·5	18—70	29—36·5	31—48	31—70	41—47·5	41—52·5	41—80		

□ Dauer der Verdunklung. $p_{Cl_2} = p_{H_2} = 300$ mm. $V = 162$ cm³.

Tabelle 6. B.

t ($^1/_{60}$ sec)	Druckanstiegkurve 17.	18.	20. Aufz.	Abkühlungskurve
	p (mm)	p (mm)	p (mm)	p (mm)
0	0	0	0	—
2	0·02	0·02	0·02	—
5	0·05	0·05	0·06	—
10	0·14	0·14	0·15	0·59
15	0·24	0·24	0·23	—
20	0·33	0·33	0·32	0·51
25	0·37	0·37	0·36	—
30	0·39	0·38	0·37	0·44
35	0·44	0·40	0·36	—
40	0·49	0·44	0·35	0·37
45	0·53	0·48	0·39	—
50	0·58	0·53	0·44	0·32
55	0·62	0·57	0·49	—
60	0·65	0·62	0·54	0·27
				$k = 0·0157$
Erste Belichtung	0—20	0—20	0—22	
Verdunkelt . . .	20—27·5	20—31	22—38·5	

$p_{Cl_2} = 298$, $p_{H_2} = 304$ mm, $V = 162$ cm³.

☐ Dauer der Verdunklung.

Da das in Versuch B benutzte Gas von geringerer Güte als das in Versuch A war, war die Reaktionsgeschwindigkeit in den ersteren, verglichen mit der beim letzteren, so klein, dass genaue Messungen schwierig waren. Aus diesem Grunde beschränkt sich die eingehende Diskussion der Versuchsergebnisse auf den Versuch A. Dennoch ist, wie die Tabelle 7 zeigt, die Wirkung des plötzlichen Verdunkelns in beiden Versuchen ganz ähnlich.

Da die direkte Bestimmung von $\frac{dp}{dt}$ in dem Augenblick, wo die zweite Belichtung begann, aus den Druckkurven schwierig war, wurde die Reaktionsgeschwindigkeit in diesem Zeitpunkt durch Extrapolation aus der Geschwindigkeitskurve während der zweiten Belichtung gefunden. Die Ergebnisse sind in Fig. 8 dargestellt und in Tabelle 8 zusammengestellt.

Tabelle 7. A. $K\frac{dx}{dt}\left(10^{-2}\frac{\text{mm}}{{}^{1}/_{60}\ \text{sec}}\right)$

Nr. der Aufz. / t (1/60 sec)	1	2	3
0	1.60	1.60	1.60
2	1.84	—	—
3	2.17	2.17	2.17
4	2.79	2.79	2.79
5	3.20	3.20	3.20
7	4.30	4.30	4.30
9	4.60	4.60	4.60
10	—	—	—
15	1.80	1.80	1.80
20	1.12	1.12	1.12
25	2.05	0.70	0.70
30	3.24	2.10	—
35	3.86	2.95	—
40	4.06	3.68	0.16
45	4.19	3.85	
50	4.20	3.95	
55	4.18	—	
60		3.96	
Erste Belichtung	0–9		
Verdunkelt	9–24	9–27.5	9–60

t (1/60 sec)	4	5	6	7
0	1.60	1.60	1.60	1.60
2	1.84	—	—	—
4	2.83	2.83	2.84	2.83
5	3.80	3.80	3.80	3.80
10	4.47	4.47	4.47	4.47
15	4.71	4.70	4.71	4.71
18	4.80	4.80	4.80	4.80
20	2.80	2.80	2.80	2.80
25	1.45	1.45	1.46	1.45
30	2.80	0.86	0.85	0.86
32	3.81	—	—	—
35	4.26	2.33	—	—
36	—	2.90	—	—
39	—	—	2.34	—
40	4.24	3.55	2.73	0.33
45	—	3.59	3.40	
50	4.24	3.57	3.38	
55			3.42	
Erste Belichtung	0–18			
Verdunkelt	18–28.5	18–33.5	18–37.5	18–75

t (1/60 sec)	8	9	10
0	1.60	1.60	1.60
2	1.85	1.85	1.85
3	2.23	2.24	—
5	3.35	3.35	3.35
10	3.95	3.95	3.95
15	4.07	4.06	—
20	4.15	4.16	4.15
25	—	—	—
30	4.15	4.15	4.15
35	1.55	1.55	1.55
38	2.20	—	—
40	2.75	1.00	1.00
45	3.85	0.50	0.50
50	4.02	1.90	—
55	4.00	2.64	—
60		3.34	0.12
65		3.70	
70			
Erste Belichtung	0–29	0–31	
Verdunkelt	29–36.5	31–48	31–50

t (1/60 sec)	11	12	13
0	1.60	1.60	1.60
3	2.40	2.40	2.40
5	2.65	2.65	2.67
10	3.15	3.15	3.14
15	3.30	3.30	3.30
20	3.50	3.50	3.50
25	3.55	3.55	3.55
30	3.56	3.56	3.56
35	3.54	3.51	3.54
40	—	—	—
44	1.56	1.56	1.56
50	2.45	0.65	0.65
52	2.80	—	—
55	3.37	1.95	0.33
60	3.37	2.44	
65		2.96	
70		3.04	
Erste Belichtung	0–41		
Verdunkelt	41–47.5	41–52.5	41–80

□ Dauer der Verdunklung.

Tabelle 7. B. $K\frac{dx}{dt} \cdot \left(10^{-2} \frac{\text{mm}}{^1/_{60}\,\text{sec}}\right)$.

Nr. der Aufzeichnung	17	18	20
t ($^1/_{60}$ sec)			
0	1·00	1·00	1·00
2	1·13	1·13	1·13
5	1·64	1·64	1·64
10	2·07	2·07	2·07
15	1·99	1·98	2·00
20	2·00	2·00	2·00
25	1·06	—	0·92
30	1·37	1·14	0·58
35	1·69	1·34	0·29
40	1·72	1·55	1·20
45	1·75	1·71	1·48
50	1·75	1·77	1·66
55	1·74	1·66	1·66
60	1·70	1·67	—
Erste Belichtung	0—20		0—22
Verdunkelt. . . .	20—27·5	20—31	22—38·5

□ Dauer der Verdunklung.

Tabelle 8.

Nr. der Aufzeichnung	1	2	4	5	6	8	9	11	12
Zur Zeit $t =$	24·0	27·5	28·5	33·5	37·5	36·5	48·0	47·5	52·5
$K\frac{dx}{dt}$	1·90	1·75	2·00	1·80	1·70	1·95	1·60	2·05	1·75

Deutung der Ergebnisse.

Analyse der Reaktionsgeschwindigkeitskurve. Die primäre[1]) und die sekundäre (Ketten-)Reaktion. Die Natur der Primärreaktion.

Wie man aus der Reaktionsgeschwindigkeitskurve in Fig. 8 sieht, fällt die Reaktionsgeschwindigkeit nicht auf einmal im Augenblick der Verdunkelung auf Null, sondern sinkt langsam infolge der Kettenreaktion längs der Kurve S_D (Kurve der Sekundärreaktion) in der

[1]) Hier bedeutet die sogenannte Primärreaktion eine ganze Reaktion, welche nach der Belichtung bis zur ersten HCl-Bildung fortläuft.

Figur. Ebenso geht die Reaktionsgeschwindigkeit bei Beginn der zweiten Belichtung nicht von der S_D-Kurve aus, sondern hat immer einen grösseren Wert als dem zugehörigen Punkt auf der Kurve entspricht. Die Beziehungen seien erläutert an der ersten Aufzeichnung in Fig. 8. Die Reaktionsgeschwindigkeit (die Gesamtreaktions-

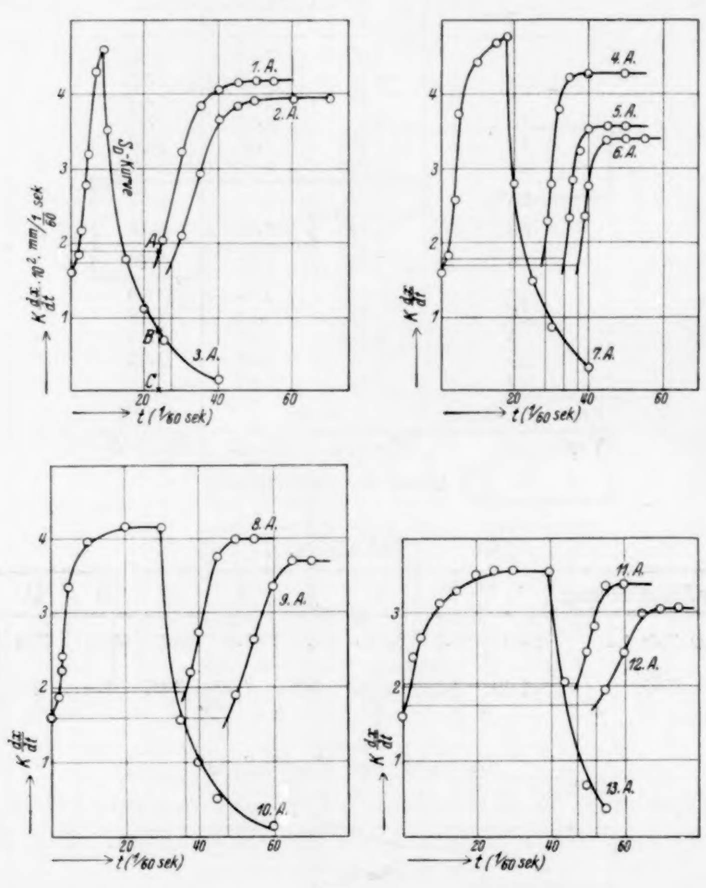


Fig. 8.

geschwindigkeit) in dem Zeitpunkt $t = 24$, wenn die zweite Belichtung begonnen hat, ist $AC = 1{\cdot}9$, wie Tabelle 8 zeigt. Die Geschwindigkeit der Sekundärreaktion in diesem Zeitpunkt ist bekannt aus der S_D-Kurve zu $BC = 0{\cdot}75$ und AB, verglichen mit BC, ebenso gross als $AC - BC = AB = 1{\cdot}15$.

Die Differenz AB in der obigen Erläuterung möge wirklich die infolge der Belichtung hervorgerufene primäre Reaktionsgeschwindigkeit sein. Auf diese Weise wird die primäre Reaktionsgeschwindigkeit als die Differenz zwischen der Gesamtreaktionsgeschwindigkeit AC und der Geschwindigkeit der Sekundärreaktion BC bestimmt. Bei der wirklichen Bestimmung von AB wurde der Wert von BC aus der wahrscheinlichsten Kurve der Geschwindigkeit der Sekundärreaktion (Fig. 9) erhalten, welche von den Kurven der dritten, siebenten, zehnten und dreizehnten Aufzeichnung, bei passender Übertragung der Ordinaten nur bei der zehnten und dreizehnten Aufzeichnung, beschrieben wurde.

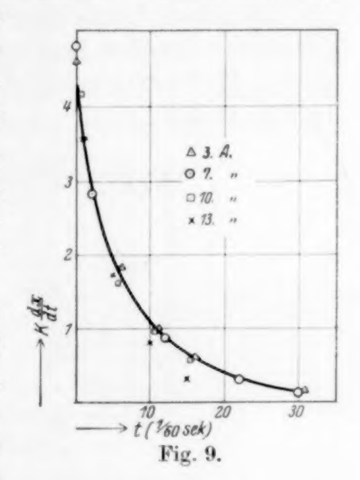


Fig. 9.

Die Werte von AC, BC und AB in den entsprechenden Aufzeichnungen sind in Tabelle 9 zusammengestellt. Der Wert von AB in der Tabelle ist immer kleiner als die Reaktionsgeschwindigkeit zur Zeit $t = 0$, die bei allen Aufzeichnungen $= 1{\cdot}60$ ist, wie man aus Tabelle 7 ersieht. Die Tabelle zeigt auch, dass in einer Serie von Aufzeichnungen, in welchem der Zeitraum der ersten Belichtung gleich ist, AB ebenso wächst wie die Dauer der Verdunklung. Alle diese Ergebnisse führen zu der Annahme, dass die Geschwindigkeit der Primärreaktion den Wert 1·60 erreicht,

Tabelle 9.

	Nr. der Aufzeichnung	Dauer der ersten Belichtung (1/60 sec)	Dauer der Verdunklung (1/60 sec)	Gesamtreaktionsgeschwindigkeit (AC) $K\left(\frac{dx}{dt}\right)$	Geschwindigkeit der Sekundärreaktion (BC) $K\left(\frac{dx}{dt}\right)$	Geschwindigkeit der Primärreaktion (AB) $K\left(\frac{dx}{dt}\right)$
1. Serie	1	9	15	1·90	0·62	1·28
	2	9	18·5	1·75	0·42	1·33
2. „	4	18	10·5	2·00	1·00	1·00
	5	18	15·5	1·80	0·62	1·18
	6	18	19·5	1·70	0·41	1·29
3. „	8	29	7·5	1·95	1·20	0·75
	9	31	17·5	1·60	0·50	1·10
4. „	11	41	6·5	2·05	1·35	0·70
	12	41	11·5	1·75	0·80	0·95

wenn die Verdunklungszeit genügend lang ist, und dass daher die Geschwindigkeit der Primärreaktion im Licht mit der Belichtungszeit kleiner wird, im Dunkeln jedoch wieder wächst und schliesslich den Wert 1·60 erreicht, welcher die Geschwindigkeit der Primärreaktion zur Zeit $t=0$ darstellt.

Die gerade beschriebene Beziehung soll erläutert werden mit Hilfe der experimentellen Ergebnisse der zweiten Serie von Aufzeichnungen (vierte, fünfte und sechste Aufzeichnung) in Tabelle 9. Wir bezeichnen in Fig. 10 mit

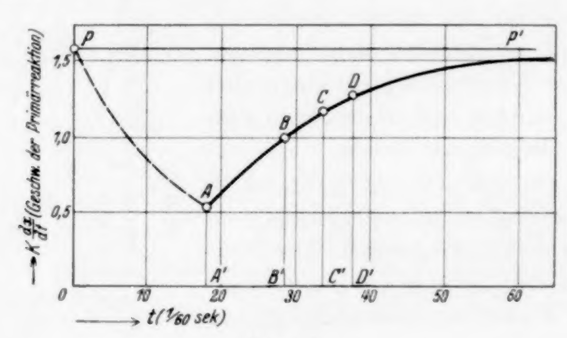


Fig. 10.

$OA'=18{\cdot}0$	den Zeitraum der ersten Belichtung, der bei den drei Aufzeichnungen gleich ist.
$A'B'=10{\cdot}5$ $A'C'=15{\cdot}5$ $A'D'=19{\cdot}5$	die entsprechenden Verdunklungszeiten in der vierten, fünften und sechsten Aufzeichnung.
$OP=1{\cdot}60$	die Geschwindigkeit der Primärreaktion zur Zeit $t=0$.
$B'B=1{\cdot}00$ $C'C=1{\cdot}18$ $D'D=1{\cdot}29$	die Primärreaktionsgeschwindigkeit (AB) in dem Augenblick, in welchem die zweite Belichtung begonnen hat.

Dann sollte sich, wie schon beschrieben, die die drei Punkte B, C und D verbindende Kurve asymptotisch der geraden Linie PP', welche parallel zur Abszisse läuft, nähern. Durch Extrapolation der Kurve auf den Punkt $t=OA'$, wird der Punkt A gefunden und AA' muss die Geschwindigkeit der Primärreaktion im letzten Augenblick der ersten Belichtung sein. Dies Ergebnis zeigt, dass die Geschwindigkeit der Primärreaktion im Licht von OP auf $A'A$ während des Zeitraums OA' fällt.

Nach der beschriebenen Methode können wir die primären Reaktionsgeschwindigkeiten an den Zeitpunkten $t=9$, $t=18$, $t=30$ und $t=41$ im Licht aus den vier Aufzeichnungen in Tabelle 9 (punktierte Kurven in Fig. 11) berechnen, doch können bei der Extrapolationsmethode für jede der vier Kurven genaue Ergebnisse nicht erwartet werden. Da die vier Kurven gleicher Art sind, wenn wir die Systeme der ersten, zweiten und dritten Serie in geeigneter Weise der t-Achse entlang in positiver Richtung verschieben, können wir die wahrscheinliche Kurve [P_D-Kurve[1]) in Fig. 11] zeichnen, welche den Gang der

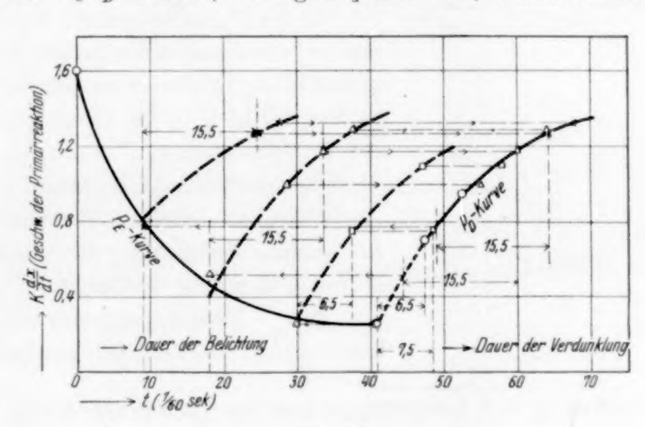


Fig. 11.

Wiederherstellung der Geschwindigkeit der primären Reaktion mit der Zeitdauer der Verdunklung darstellt. Aus dieser Kurve wurden dann die Geschwindigkeiten der Primärreaktion an den obigen vier Punkten graphisch bestimmt zu

0·78 bei der Zeit $t=9$
0·52 „ „ „ $t=18$
0·26 „ „ „ $t=30$
0·26 „ „ „ $t=41$.

[1]) Wenn die Gleichung der ersten Ordnung $\frac{dx}{dt}=k\,(x)$ auf die Kurve angewendet und k berechnet wird, sind die errechneten Werte in der folgenden Tabelle genügend konstant, um zu zeigen, dass die Kurve eine Funktion erster Ordnung ist.

t	10	15	20	25
$K\frac{dx}{dt}$	0·87	1·06	1.20	1·31
k	0·0618	0·0612	0·0610	0·0622

Mit Hilfe dieser Werte können wir den Gang der Änderung der Geschwindigkeit der Primärreaktion im Licht beschreiben (P_E-Kurve in Fig. 11).

Die Reaktionsgeschwindigkeit, wie sie unmittelbar aus der Druckkurve erhalten wird, ist in jedem Zeitpunkt die Resultierende aus der Geschwindigkeit der Primärreaktion und der Sekundärreaktion, die gemäss dem Kettenmechanismus von der Primärreaktion veranlasst wird. Diese Beziehung ist graphisch in Fig. 12 dargestellt.

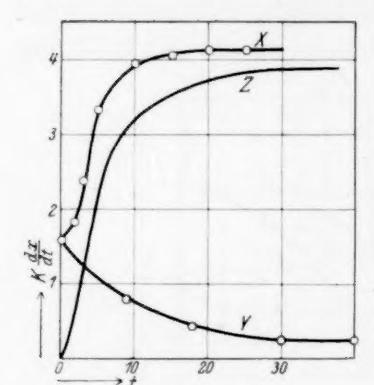


Fig. 12.

In der Figur bedeuten: X = die gesamte Reaktionsgeschwindigkeit, welche unmittelbar aus den Aufzeichnungen erhalten wird, Y = die Geschwindigkeit der Primärreaktion, Z = die Geschwindigkeit der Sekundärreaktion.

Zwischen diesen Kurven muss in jedem Zeitpunkt die Beziehung $X = Y + Z$ gültig bleiben[1]).

Die Reaktionsgeschwindigkeitskurve ist so vollkommen analysiert.

Berechnung der Kettenlänge und die Dauer der Kette.

Wir wollen nun annehmen, dass die Wahrscheinlichkeit, dass die eine Kettenreaktion eine andere im stationären Zustand einleitet,

---

[1]) $\frac{dx}{dt}$ fällt in Tabelle 3 B mit der Belichtungszeit (graphisch dargestellt in Fig. 13). Diese experimentelle Tatsache kann nicht erklärt werden, wenn die Geschwindigkeit der Primärreaktion als durch die ganze Reaktion konstant bleibend betrachtet wird, wie dies von vielen Forschern geschehen ist. Wie leicht aus der Beziehung $X = Y + Z$ entnommen werden kann, beschreibt X, wenn die Reaktionsgeschwindigkeit der Sekundärreaktion ziemlich klein ist, und die zeitliche Geschwindigkeit des Abstiegs der Y-Kurve über den des Aufstiegs der Z-Kurve vorherrscht, eine absteigende Kurve, und dies ist der Fall in Tabelle 3 B. Diese Erscheinung mag vielleicht durch hemmende Beimengungen im Gasgemisch verschuldet werden. Wenn wir die in Fig. 6 gegebenen experimentellen Ergebnisse betrachten und die anderen experimentellen Tatsachen in Fig. 13, sehen wir, dass sich die Abstiegsgeschwindigkeit von $\frac{dx}{dt}$ von der vierten zur achten Aufzeichnung verringert. In anderen Worten, je länger der Zeitraum der Belichtung, um so geringer die Abstiegsschnelligkeit, bis schliesslich in der letzten Aufzeichnung $\frac{dx}{dt}$ sogar ein wenig mit der Zeit steigt.

gleich p, und dass die Dauer einer Kette gleich τ ist. Dann wird offensichtlich die Reaktionsgeschwindigkeit x_0 zu einem Zeitpunkt nach t Sekunden Dunkelheit gleich

$$x = x_0 p^{\frac{t}{\tau}}.$$

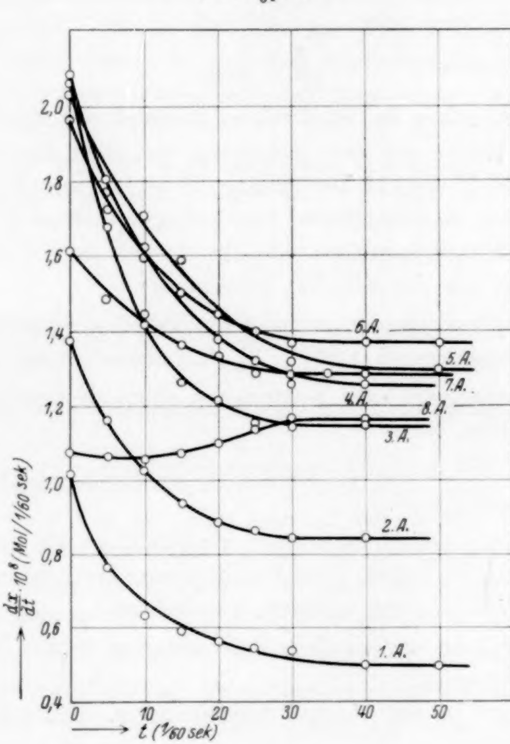


Fig. 13.

Die Gleichung wird auf die Kurve in Fig. 9 angewandt. Wir bekommen daraus für

t	0	5	10	15	20	25
x	4·65	1·83	1·03	0·62	0·35	0·20

und aus diesen Werten erhalten wir die Beziehungen

1. $4{\cdot}65\, p^{\frac{5}{\tau}} = 1{\cdot}83$ und aus 1. $p^{\frac{5}{\tau}} = 0{\cdot}395$

2. $4{\cdot}65\, p^{\frac{10}{\tau}} = 1{\cdot}03$ „ „ 1. und 2. $p^{\frac{5}{\tau}} = 0{\cdot}568$

3. $4{\cdot}65\, p^{\frac{15}{\tau}} = 0{\cdot}62$ „ „ 2. „ 3. $p^{\frac{5}{\tau}} = 0{\cdot}570$

4. $4{\cdot}65\,p^{\frac{20}{\tau}} = 0{\cdot}35$ und aus 3. „ 4. $p^{\frac{5}{\tau}} = 0{\cdot}565$

5. $4{\cdot}65\,p^{\frac{25}{\tau}} = 0{\cdot}20$ „ „ 4. „ 5. $p^{\frac{5}{\tau}} = 0{\cdot}571.$

Die Werte von $p^{\frac{5}{\tau}}$ sind nahezu konstant, mit Ausnahme des ersten, und das Mittel der letzten vier beträgt

$$p^{\frac{5}{\tau}} = 0{\cdot}569.$$

Die Werte von p im stationären Zustand der Reaktion werden auf folgende Weise aus der Beziehung zwischen den Reaktionsgeschwindigkeiten in Fig. 12 berechnet. Wenn wir annehmen, dass nur eine Kette durch ein absorbiertes Lichtenergiequantum ausgelöst wird, während 2 Moleküle Salzsäure gebildet worden sind, bevor die Kette beginnt, haben wir die folgende Beziehung:

a) $(1-p)$ (Gesamtreaktionsgeschwindigkeit — $^1/_2$ primäre Reaktionsgeschwindigkeit) = $^1/_2$ Primärreaktionsgeschwindigkeit.

Wenn andererseits zwei Ketten von einem Energiequantum ausgehen, bekommen wir

b) $(1-p)$ (Gesamtreaktionsgeschwindigkeit) = Primärreaktionsgeschwindigkeit.

Aus diesen Beziehungen können wir den Wert von p in den beiden Fällen a) und b) berechnen, wenn wir die Versuchsergebnisse der vierten und achten Aufzeichnung nehmen, nämlich zu

a) $p = 0{\cdot}973$ in der vierten Aufzeichnung. $0{\cdot}968$ in der achten Aufzeichnung.

b) $p = 0{\cdot}947$ in der vierten Aufzeichnung. $0{\cdot}938$ in der achten Aufzeichnung.

Setzen wir diese p-Werte in die Gleichung $p^{\frac{5}{\tau}} = 0{\cdot}569$, dann berechnet sich τ zu

a) $\tau = {}^1/_{250}$ Sekunde in der vierten Aufzeichnung. $^1/_{120}$ Sekunde in der achten Aufzeichnung.

b) $\tau = {}^1/_{210}$ Sekunde in der vierten Aufzeichnung. $^1/_{100}$ Sekunde in der achten Aufzeichnung.

Weigert und Kellermann[1]) haben die Draper-Ausdehnung nach Töplers „Schlierenmethode" untersucht und haben gezeigt, dass

[1]) Weigert und Kellermann, Sitzungsber. Preuss. Akad. Wiss. Berlin **24**, 314. 1923.

dabei ein gewisser Zeitraum — $^1/_{320}$ bis $^1/_{160}$ Sekunde — nach der ersten Belichtung vergeht, bis die erste Schliere auf der photographischen Aufzeichnung erscheint. Wir haben in der obigen Rechnung gesehen, dass die Werte von τ von der Grössenordnung $^1/_{250}$ bis $^1/_{100}$ Sekunde, und was bemerkenswert erscheint, von derselben Ordnung sind, wie bei Weigert und Kellermann. Der Wert von τ wird natürlich von der Reinheit und den Partialdrucken der Gase abhängen, aber unter den Versuchsbedingungen wissen wir, dass τ etwa $^1/_{200}$ Sekunde ist.

Nun wollen wir hier noch berechnen, wie gross die Quantenausbeute nach dem Wert von p ist:

$$\text{a)}\quad \frac{1}{(1-p)}+1=\frac{1}{(1-0{\cdot}973)}+1=38$$

$$\text{b)}\quad \frac{2}{(1-p)}=\frac{2}{(1-0{\cdot}947)}=38.$$

Erklärung des Reaktionsmechanismus aus den Versuchsergebnissen.

Eines der wichtigsten der oben erhaltenen Ergebnisse in bezug auf den Reaktionsmechanismus ist die Kurve der Geschwindigkeit der Primärreaktion in Fig. 12. Wie man an der Kurve sieht, wird im Licht die Geschwindigkeit der Primärreaktion langsam mit der Zeit kleiner, bis sie etwa bei der Zeit $t=30$ einen stationären Zustand erreicht. Andererseits wird die Geschwindigkeit in der Dunkelheit wieder grösser, wobei sie einer Gleichung erster Ordnung folgt.

Die Geschwindigkeit der Primärreaktion ist, wie leicht aus dem Vorhergehenden verstanden werden kann, ein Mass für die augenblickliche Anzahl der Ketten, welche durch die Wirkung des Lichts neu hervorgebracht werden. Ihre zahlenmässige Änderung mit der Zeit muss in naher Beziehung zum Reaktionsmechanismus selbst stehen. Welcher Mechanismus trägt nun diesen experimentellen Tatsachen Rechnung? Die beiden folgenden Fälle können als Antwort betrachtet werden.

A. Wir wollen annehmen, dass ausser Wasserstoff und Chlor in dem Gasgemisch eine geringe Menge einer zur Einleitung der Kette unumgänglich notwendigen dritten Substanz vorhanden ist, und dass ausserdem eine vierte, durch die Wirkung des Lichts gebildete aktive Substanz zur Einleitung der Kette mit der dritten zusammentreffen muss. Denn da die dritte Substanz anfänglich im freien Zustand im

Dunkeln vor der Belichtung vorhanden ist, kann der grössere Teil der bei Beginn der Belichtung neu gebildeten aktiven Substanz in eine Kette eintreten. Aber je weiter die *HCl*-Bildung fortschreitet, um so mehr tritt von der dritten in Reaktion. Wenn die Geschwindigkeit des Verschwindens der dritten Substanz grösser ist als ihre Bildungsgeschwindigkeit, wird die Anzahl der Moleküle der freien Substanz im Laufe der Zeit kleiner.

Daher wird die Aussicht, dass die neue aktive Substanz eine Kette einleitet, geringer, d. h. die Zahl der Ketten, die durch die Wirkung des Lichts neu beginnen, wird mit der Belichtungsdauer kleiner.

B. Wir nehmen an, dass sich aus der dritten Substanz und einer Komponenten eine neue Additionsverbindung im Dunkeln vor der Belichtung bildet, aus welcher die neue aktive Substanz unter der Wirkung des Lichts entsteht, und dass der Zerfall der Additionsverbindung im Licht schneller geht als die Neubildung der Verbindung im Dunkeln.

Bevor wir erörtern, welcher von den beiden Mechanismen der bessere ist, müssen wir untersuchen, worin die dritte Substanz besteht. Dass die Gegenwart einer geringen Menge Wasserdampf — 10^{-7} bis 10^{-4} mm *Hg* im Versuch von Coehn und Jung — einen bedeutenden Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit ausübt, ist von vielen Forschern gezeigt worden. Wie wir im ersten Bericht über diese Untersuchung zeigten, wächst die Reaktionsgeschwindigkeit zur Zeit $t=0$ mit dem Wassergehalt des Gasgemisches. Die Änderung der Form der Reaktionsgeschwindigkeitskurve mit dem Wassergehalt (siehe Fig. 15 im ersten Bericht) zeigt uns, in Verbindung gebracht mit dem in Fig. 12 gegebenen Ergebnis, dass das Wasser einen Einfluss auf die Kettenreaktion (*Z*-Kurve) hat, d. h. das Wasser ist einer der Faktoren der Kettenreaktion. Aus diesen experimentellen Tatsachen müssen wir vor allem den Wasserdampf als dritte Substanz in dem oben betrachteten Mechanismus annehmen. D. h. im Mechanismus A muss die durch die Lichtreaktion gebildete neue aktive Substanz vor dem Eintritt in eine Kette mit Wassermolekeln zusammentreffen. Das Wasser ist also der unumgängliche Faktor bei der Ausbildung der Kette. Im Mechanismus B wird aus dem Wasser und einer Gaskomponente im Dunkeln vor der Belichtung eine Komplexmolekel gebildet. Der Abbau dieser Komplexmolekel im Licht ist die Primärreaktion.

Es gibt einige Mechanismen, die in gewisser Beziehung mit dem obigen Mechanismus A bei der Erklärung der Wirkung des Wasser-

dampfes übereinstimmen. Der erste ist der Mechanismus von STERN und VOLMER[1]), nämlich:

$$
\begin{aligned}
&0. \quad Cl_2 + h\nu = Cl'_2,\\
&1. \quad Cl'_2 + H_2O = HCl + HO + Cl,\\
&2. \quad Cl + H_2 = HCl + H,\\
&3. \quad H + Cl_2 = HCl + Cl,\\
&4. \quad H + O_2 = HO_2,\\
&5. \quad HO + H_2 = H_2O + H.
\end{aligned}
$$

In diesem Schema stösst zuerst Cl'_2, die durch die Lichtwirkung gebildete aktive Molekel, mit einer Wassermolekel zusammen. Die anschliessenden Reaktionen folgen, wie die Reaktionen (2) und (3) zeigen, der NERNST-Kette, und daher hat das Wasser keinen Einfluss auf die Kettenlänge. Dies ist nicht der Fall bei dem oben vorgeschlagenen Mechanismus.

Der zweite ist von COEHN und JUNG[2]). Sie schlugen in Übereinstimmung mit ihrem Versuchsergebnis einen Mechanismus vor, nach welchem im Falle des gewöhnlichen feuchten Gasgemisches die Reaktion auch in dem Gebiet um die Wellenlänge 5000 Å verlaufen kann, nämlich:

$$
\begin{aligned}
&0. \quad Cl_2 + h\nu = Cl'_2 \text{ (für lange Wellenlängen)},\\
&1. \quad Cl'_2 + Cl_2 = Cl_2 + 2\,Cl,\\
&2. \quad Cl + H_2O = HCl + HO,\\
&3. \quad HO + H_2 = H_2O + H,\\
&4. \quad H + Cl_2 = HCl + Cl.
\end{aligned}
$$

Dies Schema ist anders als das erste. Hier ist das Wasser ein Glied der Kettenreaktion, und das stimmt mit dem obigen Mechanismus überein. Die Reaktionswärme der Reaktion 2 ist aber gegeben durch:

$$
\begin{aligned}
H + Cl &= HCl + 101 \text{ kcal}\\
H + HO &= H_2O + 115 \text{ „}\\
\hline
Cl + H_2O &= HCl + HO - 14 \text{ kcal}^{3)}
\end{aligned}
$$

d. h. die Reaktion ist ganz endotherm. Daher muss ein Cl-Atom, welches nach 2. reagieren kann, eine grössere Energie haben als ein gewöhnliches Chloratom, welches durch die Absorption von Licht der Wellenlänge 4785 Å gebildet wird. Dies kann jedoch kaum bei ihren

[1]) STERN und VOLMER, Z. wiss. Phot. **19**, 275. 1920. [2]) COEHN und JUNG, Ber. Dtsch. chem. Ges. **56**, 458, 698. 1923. Z. physikal. Ch. **110**, 705. 1924. [3]) K. F. BONHOEFFER und F. HABER, Z. physikal. Ch. **137**, 263. 1928.

Versuchen erwartet werden, da Licht mit einer Wellenlänge von mehr als 5000 Å benutzt wurde.

Das dritte Schema stammt von ROLLEFSON[1]). Während diese Untersuchung ausgeführt wurde, kam er aus seinen Versuchen bei kleinen Drucken zu folgendem Mechanismus:

$$
\begin{aligned}
&1. \quad Cl_2 + h\nu = Cl + Cl(^2p_1),\\
&2. \quad Cl(^2p_1) + H_2O = H_2O\,.\,Cl,\\
&3. \quad H_2O\,.\,Cl + H_2 = H_2O + H + HCl,\\
&4. \quad H + Cl_2 = HCl + Cl(^2p_1),\\
&5. \quad H_2O\,.\,Cl + Cl = Cl_2 + H_2O,\\
&6. \quad Cl(^2p_1) + Cl = Cl_2 + h\nu,\\
&7. \quad H + H = H_2,\\
&8. \quad H + Cl = HCl,\\
&9. \quad Cl + Cl = Cl_2.
\end{aligned}
$$

Das Wasser ist, wie im zweiten Schema, ein Glied der Kettenreaktion. Seine Wirkung ist, wie man aus Reaktion 2 sieht, ganz ähnlich der des Katalysators bei Kontaktkatalysen. Wie schon beschrieben, dissoziiert die Chlormolekel in Atome, wenn sie Licht von der Wellenlänge kürzer als 4785 Å absorbiert. Man kann erwarten, dass die unter der Wirkung des Lichts entstandene neue aktive Substanz im Hinblick auf den oben berechneten Wert von τ von ziemlich grosser Lebensdauer ist. Daher scheint es richtig, die Dissoziation der Chlormolekel als primäre photochemische Reaktion im Falle der kurzen Wellenlängen anzunehmen.

Die Fähigkeit der Reaktion, bei längeren Wellen als 4785 Å einzutreten, wie in den Versuchen von COEHN und JUNG und TAYLOR, kann nicht nur durch die Dissoziationstheorie erklärt werden. Hierbei wird neben anderen Mechanismen, welche dies berücksichtigt haben, der Mechanismus B wertvoll.

NORRISH[2]) schlug die Bildung von Komplexmolekeln an der Wand des Reaktionsgefässes im Dunkeln vor, und er betrachtete ihren Abbau unter der Wirkung des Lichts als die primäre Reaktion, nämlich:

$$\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\!\!>\!O\!<\!\!\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix} + h\nu = H_2O + 2\,Cl$$

an der Wand und anschliessend NERNSTS Atomkette im Gasraum.

[1]) ROLLEFSON, loc. cit. [2]) NORRISH, J. chem. Soc. London **127**, 2316. 1925. Z. physikal. Ch. **120**, 205. 1926.

Aber viele Forscher wandten gegen diesen Mechanismus ein, dass die primäre Reaktion auf die Wand beschränkt wäre. Coehn und Heymer[1]) verwarfen ebenfalls diesen Mechanismus auf Grund ihrer Versuche. Auch Weigert[2]) schlug einen neuen Mechanismus vor, welcher die Bildung von Komplexen aus Wasser, Chlor und Wasserstoff im Dunkeln enthielt. Die Wirkung des Wassers bestand darin, einen inneren photoelektrischen Effekt zwischen Chlor und Wasserstoff zu erleichtern. Sein Gedanke kann durch das folgende Schema wiedergegeben werden:

$$Cl_2 + h\nu + H_2 + (H_2O) = H_2^+ + Cl_2^-$$
$$H_2^+ + Cl_2^- \rightarrow HCl + H + Cl$$

und Nernsts Atomkette.

Wir haben nun oben gezeigt, dass das Wasser einen Einfluss auf die Kettenreaktion hat und die Versuche von Coehn und Jung zeigen, dass die Quantenausbeute sehr stark mit der Gegenwart von Wasserdampf steigt. Der Annahme, dass das Wasser als für die Primärreaktion notwendig erachtet wird, steht der Einwand entgegen, dass die Konzentration der Komplexmolekeln so klein wäre, dass eine so grosse, wie die beobachtete Reaktionsgeschwindigkeit, nicht erwartet werden kann. Wie man aber aus Fig. 12 ersieht, kann, wie klein auch immer die primäre Reaktionsgeschwindigkeit sein mag, die Gesamtreaktionsgeschwindigkeit im stationären Zustand einen genügend grossen Wert in einem sehr kurzen Zeitraum erreichen, wenn die Gase rein sind, d. h. in diesem Falle, wenn p nahezu gleich Eins ist. Daher ist die Annahme, dass eine Komplexmolekel, ähnlich der, welche Norrish als an der Wand gebildet betrachtet, im Gasraum gebildet wird, nicht nur aus obigem Grunde möglich, sondern auch geeignet, die Möglichkeit der Reaktion im langwelligen Licht zu erklären.

Wir wollen annehmen, dass zwischen Chlor und Wasser das folgende Gleichgewicht besteht:

$$Cl_2 + H_2O \rightleftarrows H_2O \,.\, Cl_2,$$

und dass $H_2O\,.\,Cl_2$ unter der Wirkung des Lichts zerfällt. Die neu gebildete aktive Substanz tritt in Reaktion, wobei die Wassermolekel frei wird. Dann muss, da im gewöhnlichen feuchten Gas fast alle Molekeln als Komplexe vorhanden angenommen werden können, die Zerfallsgeschwindigkeit von $H_2O\,.\,Cl_2$ im Licht zuerst grösser als die

---

[1]) Coehn und Heymer, Naturw. **14**, 299. 1926. [2]) Weigert, Z. physikal. Ch. **107**, 1. 1923.

Neubildungsgeschwindigkeit im Dunkeln sein. In dem Masse, wie die Reaktion fortschreitet, wird jedoch Wasser frei. Nach einer Belichtungszeit von t Sekunden kann die Menge des Wassers im freien Zustand ausgedrückt werden durch $k\int_0^t \Phi(t)\cdot dt$, worin $\Phi(t)$ die Funktion der Kurve der primären Reaktionsgeschwindigkeit (P_E-Kurve in Fig. 11) und k konstant ist. Daher ist die Rückbildungsgeschwindigkeit von $H_2O.Cl_2$ in diesem Zeitpunkt gegeben durch die Gleichung:

$$+\frac{d(H_2O.Cl_2)}{dt} = k(Cl_2).(H_2O) = k'(H_2O) = k''\int_0^t \Phi(t)\,dt^{1)}$$

[(Cl_2) bleibt in dem kurzen Zeitraum unverändert], welche zeigt, dass die Rückbildungsgeschwindigkeit mit der Belichtungszeit wächst. Daher muss die Geschwindigkeit der Primärreaktion in jedem Zeitpunkt gegeben sein durch die Differenz zwischen der Abbaugeschwindigkeit der Komplexmolekeln im Licht und der Rückbildungsgeschwindigkeit im Dunkeln, und erreicht dann an dem Punkt, in welchem

$$-\frac{d(H_2O.Cl_2)}{dt} = +\frac{d(H_2O.Cl_2)}{dt}$$

ist, einen stationären Zustand. Das Ergebnis in Fig. 11 (P_E-Kurve) stimmt ganz mit diesen Überlegungen überein.

Aus all diesen experimentellen Tatsachen möchte der Verfasser annehmen, dass die Komplexmolekeln in der Gasmischung schon vor der Belichtung vorhanden sind, und dies ist um so mehr keine unmögliche Annahme, wenn man die Natur der Sauerstoffatome in der Wassermolekel betrachtet[2]).

---

1) Die Gleichung zeigt uns, dass die Wiederherstellung der Komplexe im Dunkeln eine Reaktion erster Ordnung ist. Dies Ergebnis wurde auch in Fig. 11 beobachtet.

2) Chapman nahm für die Bildung der Komplexmolekeln folgendes Schema an:

$$Cl_2 + h\nu = Cl'_2$$

$$Cl'_2 + H_2O = \begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\!>\!O\!<\!\begin{matrix}H'\\H\end{matrix}$$

$$\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\!>\!O\!<\!\begin{matrix}H'\\H\end{matrix} + H_2 = HCl + \begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\!>\!O\!<\!\begin{matrix}H'\\H\end{matrix}$$

$$\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\!>\!O\!<\!\begin{matrix}H'\\H\end{matrix} + Cl_2 = HCl + \begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\!>\!O\!<\!\begin{matrix}H'\\H\end{matrix}$$

(Photochemische Reaktion in Flüssigkeiten und Gasen. Trans. Farad. Soc. Oct. 1925. Z. physikal. Ch. **120**, 163. 1926.)

J. Shidei nahm auch die Bildung der Komplexmolekel $H_2O.HCl$ zur Erklärung der Abweichung von dem Daltonschen Gesetz der Partialdrucke in der binären Gasmischung von H_2O und HCl an (Sexagint, S. 143, Dec. 1927).

Der Verfasser weist die Dissoziationstheorie für den Fall der kürzeren Wellenlängen nicht zurück. In diesem Falle kann die Reaktion nach dem Schema von ROLLEFSON verlaufen, jedoch hat übereinstimmend mit der Ansicht des Verfassers auch hier der Zerfall der Komplexmolekeln einen grossen Einfluss, weil, wie bereits beschrieben, in der gewöhnlichen feuchten Mischung kaum eine Wassermolekel im freien Zustand vorkommt, und daher die durch Dissoziation entstandenen Chloratome nicht zuerst in die Reaktion eintreten können, sondern wieder zu Molekeln rekombinieren. Wenn wir von den obigen experimentellen Tatsachen und Betrachtungen ausgehen, können wir die nachstehende Reaktionsfolge aufstellen:

1. $H_2O.Cl_2 + h\nu = H_2O.Cl + Cl$ (für lange u. kurze Wellenlängen),
2. $H_2O.Cl + H_2 = HCl + H_2O + H$,
3. $H + Cl_2 = \overrightarrow{HCl} + \overrightarrow{Cl}$,
4. $\overrightarrow{Cl} + H_2O = H_2O.Cl$,
5. $H_2O + Cl_2 = H_2O.Cl_2$.

Wie SEMENOFF erwog, können wir annehmen, dass die Reaktionswärme der Reaktion 3. $H + Cl_2 = HCl + Cl + 45000$ cal zwischen HCl und Cl in Form von kinetischer Energie gleich verteilt ist. $\overrightarrow{Cl}$ bedeutet ein sehr schnelles Atom. Wenn $\overrightarrow{HCl}$ oder $\overrightarrow{Cl}$ mit einer Cl_2-Molekel zusammentreffen, und wenn die Summe der Energien der beiden zusammenstossenden Teilchen die Dissoziationswärme der Chlormolekel überschreitet, wird die Dissoziation der Chlormolekel möglich, so dass auf diese Weise die neue Kette beginnen kann.

Zur Frage, ob der oben vorgeschlagene Mechanismus die bisher beobachteten Gleichungen der chemischen Kinetik erklären kann oder nicht, mag auf die Arbeit von ROLLEFSON verwiesen werden.

LEWIS und RIDEAL fanden, dass die Intensität des BUDDE-Effekts proportional der Konzentration von Br_2 und H_2O ist, und schlossen daraus, dass das Hydrat ($Br_2 . H_2O$) gebildet wird, welches den lichtempfindlichen Bestandteil bildet (J. chem. Soc. London **128**, 583. 1926).

In der obigen Berechnung von p wurde die Annahme gemacht, dass der Wert von p im Gebiete der Berechnung unverändert bleibt, aber nach dem vorgeschlagenen Mechanismus muss sich p zuerst mit der Belichtungszeit ändern. Dieser scheinbare Widerspruch wird jedoch behoben, wenn wir bedenken, dass p sehr schnell den konstanten Wert erreicht, nämlich sobald die Konzentration der freien Wassermolekeln nach der Belichtung einen bestimmten Wert erreicht (etwa 10^{-7}—10^{-4} mm Hg im Versuch von COEHN und JUNG).

Zusammenfassung.

1. Die Draper-Ausdehnung wurde genauer untersucht und gezeigt, dass die Ausdehnung eine kleine Explosion ist.

2. Durch die Analyse der Reaktionsgeschwindigkeitskurve wurde die Primärreaktion klargestellt. Ein unmittelbarer Beweis der Kettenreaktion wird auf Grund des Vorhandenseins der Reaktionsgeschwindigkeitskurve nach dem Verdunkeln gegeben (Fig. 8 und Geschwindigkeitskurve der Sekundärreaktion in Fig. 12).

3. Die Kettenlänge und die Dauer der Kette wurden berechnet.

4. Im Hinblick auf die Natur der Primärreaktion wurden einige kürzlich vorgeschlagene Mechanismen erörtert, und ein neuer Mechanismus aufgestellt, in welchem der Abbau der Komplexmolekeln $H_2O.Cl_2$ eine wichtige Rolle als Primärreaktion spielt.

Herrn Prof. S. Horiba dankt der Verfasser für die freundliche Unterstützung und Anteilnahme an der Untersuchung.

Zur kinetischen Theorie der Flüssigkeit.

Von

R. O. Herzog.

(Eingegangen am 24. 9. 30.)

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Faserstoffchemie, Berlin-Dahlem.)

Die kinetischen Viscositäts- bzw. Diffusionsformeln von G. JÄGER und E. RIECKE werden diskutiert und zu einem Ausdruck für den Zähigkeitskoeffizienten vereinigt. Durch Kombination mit der früher erhaltenen Beziehung für diesen ergibt sich die mittlere Weglänge. Beziehung zwischeu der nach LINDEMANN berechneten Schwingungszeit und der Verweilzeit (Platzwechselzeit).

§ 1. Die Viscositätsgleichung von G. Jäger.

Für die Viscosität (η) einer „idealen Flüssigkeit" ist G. JÄGER[1]) zu der Beziehung

$$\eta = P \cdot \frac{\varrho}{\mathfrak{w}} \tag{1}$$

gelangt. Hier bedeutet P den Binnendruck, ϱ den Molekülradius und $\mathfrak{w}$ die molekulare Geschwindigkeit, für die vorausgesetzt wird, dass sie bei gleicher Konstitution der Molekeln in Dampf und Flüssigkeit in beiden Phasen identisch ist.

Wir prüfen Gleichung (1) zunächst am flüssigen **Wasserstoff.**

Die Dichte (d) des verflüssigten Wasserstoffs beträgt bei —252·7° nach W. HEUSE[2]) 0·0708, somit das Molekularvolumen $\left(V = \frac{M}{d}\right) \frac{2}{0{\cdot}0708} = 28{\cdot}2$, daraus berechnet sich der Molekularradius[3]) (ϱ) $\frac{1}{2}\left(\frac{V}{N}\right)^{1/3} = \frac{1}{2}\left(\frac{28{\cdot}2}{6{\cdot}06 \cdot 10^{23}}\right)^{1/3} = 1{\cdot}81 \cdot 10^{-8}$ cm (N die LOSCHMIDTsche Zahl). Zur Berechnung des Binnendruckes (P) diene hier die Gleichung[4])

$$P = \frac{a_{\text{fl}}}{V^2},$$

wo a_{fl} der VAN DER WAALSsche Druckkoeffizient der Flüssigkeit bedeutet. Nach

---

[1]) G. JÄGER, Ber. Wien. Akad. **3**, 697. 1902. Drud. Ann. **11**, 1077. 1903. Kinetische Gastheorie 1919. [2]) W. HEUSE, Z. physikal. Ch. (A) **147**, 282. 1930. [3]) Das in der Auswahl des Ausdrucks für ϱ gelegene empirische Moment der Ableitungen beeinflusst das Ergebnis. Selbstverständlich ist es eine weitere Aufgabe, gerade die Fassung von ϱ zu verfeinern und die wechselseitigen Beziehungen zu anderen Grössen zu berücksichtigen. [4]) Vgl. VAN LAAR, Zustandsgleichung von Gasen und Flüssigkeiten 1924, S. 111. Vgl. ferner Z. physikal. Ch. (A) **147**, 118. 1930, weiterhin als (I) bezeichnet.

van Laar[1]) ist a_k (Druckkoeffizient bei der kritischen Temperatur berechnet aus $a_k = R \cdot T_k \cdot b_k \cdot \frac{27}{8\varepsilon}$, wo ε ein Korrektionsfaktor ist, der in der Nähe von 1 liegt) $a_k = \frac{4{\cdot}87 \cdot 10^{-4}}{1{\cdot}99 \cdot 10^{-9}} = 2{\cdot}43 \cdot 10^5$ (bezogen auf 1 Mol, Druck in Atmosphären, Volumen in Kubikzentimeter[2]). a_{fl} ist bei Wasserstoff nach van Laar[3]) $\sim a_k$. Also

$$P = \frac{a_{fl}}{V^2} = \frac{2{\cdot}43 \cdot 10^5 \cdot 1{\cdot}01 \cdot 10^6}{818} = 3{\cdot}0 \cdot 10^8 \text{ Dyn/cm}^2 \text{ [4]}).$$

$\mathfrak{w}$ ist für Gase nach Maxwell $\left(\frac{8}{\pi} \cdot \frac{RT}{M}\right)^{1/2}$, somit $4{\cdot}66 \cdot 10^4$ cm/sec.

$$\text{Somit } \eta = \frac{P \cdot \varrho}{\mathfrak{w}} = \frac{3{\cdot}0 \cdot 10^8 \cdot 1{\cdot}81 \cdot 10^{-8}}{4{\cdot}66 \cdot 10^4} = \mathbf{0{\cdot}000117}.$$

Verschaffelt[5]) findet η experimentell bei $-252{\cdot}74°$ zu **0·00011** bis **0·000117**.

Die Übereinstimmung ist also vorzüglich.

Jäger selbst hat seine Gleichung am **Quecksilber** geprüft, von dem er annimmt, dass es der idealen Flüssigkeit „sehr nahe kommt“.

Setzt man in (1) für $P = 1{\cdot}37 \cdot 10^{10}$ Dyn/cm² (berechnet aus $\frac{\text{Ausdehnungskoeffizient } (\alpha)}{\text{Kompressibilitätskoeffizient } (\beta)} \cdot T_{18} = P$), $\eta = 0{\cdot}0159$ und (nach Maxwell) $\mathfrak{w} = 1{\cdot}75 \cdot 10^4$ cm/sec ein, so ergibt sich für ϱ $2{\cdot}03 \cdot 10^{-8}$ cm, ein Wert, der grössenordnungsmässig mit anderen Befunden im Einklang steht. Nimmt man für $\varrho = \frac{1}{2}\left(\frac{V}{N}\right)^{1/3} = 1{\cdot}45 \cdot 10^{-8}$ cm an, wo V wieder das Molekularvolumen und N die Loschmidtsche Zahl bedeutet, so berechnet sich aus P und η $\mathfrak{w}$ zu $1{\cdot}25 \cdot 10^4$ cm/sec. Nach der kinetischen Gastheorie ergibt sich $\mathfrak{w}$ zu $1{\cdot}75 \cdot 10^4$ cm/sec ($T = 273 + 18$), also grösser als der oben berechnete Wert, wenn auch nicht weit davon entfernt.

Es liegt nahe, eine zweite Prüfung durch den Temperaturkoeffizienten vorzunehmen.

Aus (1) folgt

$$\eta_1 - \eta_2 = \varrho \left(\frac{P_1}{\mathfrak{w}_1} - \frac{P_2}{\mathfrak{w}_2}\right) \tag{1a}$$

$\mathfrak{w}$ ist nach Maxwell (siehe oben) $\left(\frac{8 \cdot 8{\cdot}315 \cdot 10^7}{\pi \cdot M}\right)^{1/2} \cdot T^{1/2} = 1{\cdot}03 \cdot 10^3 \cdot T^{1/2}$.

[1]) van Laar, loc. cit. S. 202. [2]) Vgl. z. B. A. Eucken, Lehrb. d. chem. Physik 1930, S. 208. [3]) van Laar, loc. cit. S. 250. [4]) Der rechts stehende Faktor dient zur Umrechnung von Atm. auf Dyn/cm². [5]) Nach Landolt-Börnstein, 5. Aufl.

Ersetzt man P durch $\frac{a}{V^2} = \frac{a \cdot d^2}{M^2}$, wobei a zumal bei Hg[1]) in weitem Umfang als temperaturkonstant angesehen werden kann, so ergibt sich aus (1a):

$$\eta_1 - \eta_2 = \frac{\varrho \cdot a}{1{\cdot}03 \cdot 10^3 M^2}\left(\frac{d_1^2}{T_1^{1/2}} - \frac{d_2^2}{T_2^{1/2}}\right). \qquad (1\,b)$$

Da der Faktor links vor der Klammer konstant bleibt, muss auch

$$\frac{\eta_1 - \eta_2}{\frac{d_1^2}{T_1^{1/2}} - \frac{d_2^2}{T_2^{1/2}}}$$ konstant bleiben.

Während dies bei Temperaturen unterhalb etwa 100° nicht der Fall ist, findet man (1 b) bei etwas höheren Temperaturen in weitem Intervall recht gut bestätigt, wie die folgende Tabelle zeigt.

Tabelle 1.

t^0	η	Δ_η	d	$\frac{d^2}{T^{1/2}}$	$\Delta\frac{d^2}{T^{1/2}}$	$\frac{\Delta\eta}{\Delta\frac{d^2}{T^{1/2}}} \cdot 10^3$
124	0·0917		13·294	9·14		
		0·0008			0·70	1·14
154	0·0109		13·222	8·44		
		0·0007			0·52	1·35
197	0·0102		13·123	7·92		
		0·00034			0·43	0·79
238	0·00986		13·023	7·49		
		0·00068			0·66	1·03
315	0·00918		12·841	6·83		
						Mittel $1{\cdot}08^{-3}$

Berechnet man mit Hilfe des Mittelwertes (rechter Stab) aus (1b) a, so erhält man aus

$$a = \frac{\Delta\eta}{\Delta\frac{d^2}{T^{1/2}}} \cdot \frac{1{\cdot}03 \cdot 10^3 \cdot M^2}{\varrho} = \frac{1{\cdot}08 \cdot 10^{-3} \cdot 1{\cdot}03 \cdot 10^3 \cdot 4{\cdot}10^4}{1{\cdot}45 \cdot 10^{-8}} = 3{\cdot}1 \cdot 10^{12}$$

in Übereinstimmung mit

$$a = P \cdot V_{197}^2 = 3{\cdot}2 \cdot 10^{12},$$

wo P (siehe oben) aus dem Spannungskoeffizienten ermittelt wurde.

Man kann daher sagen, dass die JÄGERsche Gleichung beim Quecksilber in erster Annäherung gilt, allerdings nicht bei niedriger Temperatur, worauf schon die Diskrepanz zwischen den nach MAXWELL und nach JÄGER berechneten Werten von w hindeutet. (Die Diskrepanz wirdin dieser Studie nicht diskutiert.)

1) Vgl. VAN LAAR, loc. cit. S. 247.

Äthyläther.

Nach van Laar ist $a_k = 355 \cdot 10^{-4}$, $a_{fl} = \frac{355 \cdot 10^{-4} \cdot 1{\cdot}47}{1{\cdot}99 \cdot 10^{-9}} = 2{\cdot}62 \cdot 10^7$, daher $P = \frac{a_{fl}}{V^2} = \frac{2{\cdot}62 \cdot 10^7 \cdot 1{\cdot}01 \cdot 10^6}{10800} = 2{\cdot}45 \cdot 10^9$ Dyn/cm² [1]). Da $\eta_{18} = 0{\cdot}00238$ und $\varrho = 2{\cdot}78 \cdot 10^{-8}$ cm, ist $\mathfrak{w} = \frac{2{\cdot}45 \cdot 10^9 \cdot 2{\cdot}78 \cdot 10^{-8}}{2{\cdot}38 \cdot 10^{-3}} = 2{\cdot}87 \cdot 10^4$ cm/sec, während sich aus der kinetischen Gastheorie für $\mathfrak{w}$ $2{\cdot}88 \cdot 10^4$ cm/sec ergibt. Die Übereinstimmung widerspricht dem Verhalten anderer organischer Flüssigkeiten (vgl. Tabelle 3). Dagegen ist das Verhalten bei verschiedenen Temperaturen mit letzterer durchaus im Einklang, wie die folgende Tabelle zeigt.

Tabelle 2.

$t°$	η	Δ_η	d	$\frac{d^2}{T^{1/2}}$	$\Delta \frac{d^2}{T^{1/2}}$	$\frac{\Delta\eta}{\Delta \frac{d^2}{T^{1/2}}}$
0	0·00296	0·00061	0·736	0·03275	0·0030	0·17
20	0·00245		$0{\cdot}713_5$	$0{\cdot}0297_4$		
40	0·00201	0·00033	0·689	$0{\cdot}0268_3$	0·0025	0·132
60	0·00168		0·666	$0{\cdot}0243_3$		
80	0·00143	0·00025	0·640	0·0218	0·0025	0·10
100	0·00118		0·610	0·01925		

Man sieht, dass Konstanz des Differenzenquotienten nicht erreicht ist.

Wie die nachstehende Tabelle 3 zeigt, differieren die nach Gleichung (1) berechneten Werte von $\mathfrak{w}$ gegenüber den nach Maxwell berechneten ($T = 273 + 18$) mehr oder weniger. Mit der einzigen Ausnahme von Äther [2]) ist aber der für die Flüssigkeit berechnete Wert stets kleiner als der Wert für das Gas. Man kommt zu dem Schluss, dass die kinetische Einheit in der Flüssigkeit grösser ist als die der Gasmolekel (Zusammenballungen sei es chemischer, physikalischer oder auch nur statistischer Natur).

Wie der letzte Stab der Tabelle 3 zeigt, sind die elektrischen Momente (μ) der Substanzen der Differenz zwischen $\mathfrak{w}_{\text{flüssig}}$ und $\mathfrak{w}_{\text{Gas}}$ annähernd symbath. Tabelle 3 lässt auch erkennen, dass die Differenz $\mathfrak{w}_{\text{Gas}} - \mathfrak{w}_{\text{fl}}$ von der Raumerfüllung (Molekülform usw.) abhängt.

[1]) Berechnet man bei Äther P aus $\frac{\text{Ausdehnungskoeffizient}}{\text{Kompressibilitätskoeffizient}} \cdot T$, so erhält man einen etwas höheren Wert für P ($= 2{\cdot}72 \cdot 10^9$, siehe Tabelle 3). [2]) Auf dessen Ausnahmswert eben hingewiesen wurde.

Tabelle 3.

	$\alpha \cdot 10^5$	$\beta \cdot 10^{-6}$ in Atm.	$P \cdot 10^{-9}$ Dyn/cm²	$\eta \cdot 10^2$	$\varrho \cdot 10^8$ cm	$\mathfrak{w}_{fl} \cdot 10^{-4}$ cm/sec nach (1)	$\mathfrak{w}_{Gas} \cdot 10^{-4}$ cm/sec nach MAXWELL	$\mu \cdot 10^{-18}$ elektrostat. Einh.
Äthylacetat	127	104	3·59	0·464	2·73	2·12	2·62	1·74
Nitrobenzol	82·6	47	5·17	2·06	2·76	0·693	2·24	3·90
Äthylbenzoat	—	—	4·26[1]	2·37	3·09	0·537	2·02	1·8
Benzotrichlorid	—	—	3·32[1]	2·48	3·09	0·415	1·78	—
Tetrachloräthan	—	—	4·07[1]	1·85	2·78	0·616	1·91	—
Chloroform	111	90	3·62	0·597	2·54	1·54	2·28	0·95
CCl_4	123	70	5·16	1·01	2·71	1·38	2·00	0
Äthyläther	152	164	2·72	0·238	2·78	3·18	2·88	1·22
Anilin	82	45	5·35	4·6	2·66	0·31	2·57	1·6
Benzol	122	87	4·13	0·673	2·64	1·62	2·81	0·08
Toluol	103	80	3·79	0·60	2·80	1·77	2·59	0·40
Pentan	146	174	2·47	0·244	2·87	2·91	2·93	0
Hexan	132	147	2·64	0·326	3·0	2·43	2·68	0
Cyclohexan	—	—	2·88[2]	1·03	2·80	0·788	2·71	—
Hg	18·2	3·91	13·7	1·59	1·45	1·25	1·75	—

Im folgenden wird deshalb vorausgesetzt, dass die JÄGERsche Formel in erster Näherung auch bei realen Flüssigkeiten anwendbar ist, wenn man zwischen $\mathfrak{w}$ bei Gas ($\mathfrak{w}_{Gas}$) und Flüssigkeit ($\mathfrak{w}_{fl}$) unterscheidet.

§ 2. Die Diffusionsbeziehung von E. Riecke.

Zu ähnlicher Folgerung wie die kinetische Viscositätsgleichung G. JÄGERS führt auch die kinetische Formel, die E. RIECKE[3]) für den Diffusionskoeffizienten abgeleitet hat.

1) Aus $P = \frac{R^* T}{V - b_{fl}}$ berechnet. Die Werte für V und b_{fl} siehe in Tabelle 7 dieser Mitteilung.

2) Aus $P = \frac{304 \cdot T}{V - b_{fl}} = \frac{304 \cdot 291 \cdot 1{\cdot}01 \cdot 10^6}{107 - 76}$ $\left(b_{fl} = 0{\cdot}12 b_k \cdot 10^5 = 0{\cdot}12 \cdot 636,\ b_k \text{ aus } \frac{R T_k}{8 p_k}\right)$. Aus $a_k = \frac{447 \cdot 10^{-4}}{1{\cdot}99 \cdot 10^{-9}} = 2{\cdot}24 \cdot 10^7$ berechnet sich $a_{fl} = 2{\cdot}24 \cdot 10^7 \cdot 1{\cdot}45 = 3{\cdot}25\ 10^7$, hieraus $P = \frac{a_{fl}}{V^2} = \frac{3{\cdot}25 \cdot 10^7 \cdot 1{\cdot}01 \cdot 10^6}{11430} = 2{\cdot}87 \cdot 10^9$ Dyn/cm². In Übereinstimmung mit dem oben gegebenen Wert.

3) E. RIECKE, Z. physikal. Ch. 6, 564. 1890.

Er findet bei einer verdünnten Lösung eines Nichtelektrolyten den Diffusionskoeffizienten (D) proportional dem Produkt aus der mittleren Weglänge (λ) und der molekularen Geschwindigkeit ($\mathfrak{w}$):

$$D = \frac{1}{3} \cdot \lambda \cdot \mathfrak{w}. \tag{2}$$

Indem er für $\mathfrak{w}$ die Molekulargeschwindigkeit nach der kinetischen Gastheorie einsetzt, berechnet er die mittleren Weglängen der in Wasser gelösten Moleküle und findet Werte, die etwas kleiner als 10^{-9} cm sind. Berechnet man λ z. B. von Äthylbenzoat, Nitrobenzol, Äthylacetat, Aceton und Nitromethan gelöst in Methylalkohol ($\eta = 0{\cdot}0063$), aus den Daten von DUMMER[1]) unter den gleichen Voraussetzungen, so erhält man:

Tabelle 4.

Gelöste Substanz	$D \cdot 10^5$	$\mathfrak{w} \cdot 10^{-4}$	$\lambda \cdot 10^9$
Äthylbenzoat . . .	1·48	2·02	2·2
Nitrobenzol	1·71	2·24	2·29
Äthylacetat	1·99	2·64	2·26
Nitromethan[2]) . . .	2·51	3·17	2·31
Aceton[2])	2·57	3·26	2·36

In Nitrobenzol als Lösungsmittel ($\eta = 0{\cdot}021$) wird gefunden:

Gelöste Substanz	$D \cdot 10^5$	$\mathfrak{w} \cdot 10^{-4}$	$\lambda \cdot 10^9$
Äthylbenzoat . . .	0·52	2·02	0·77
Äthylacetat	0·74	2·64	0·84
Nitromethan[2]) . . .	0·935	3·17	0·885
Aceton[2])	0·855	3·26	0·79

Das so berechnete λ ist also für ein und dasselbe Lösungsmittel ~ konstant. Vergleicht man λ ein und derselben Substanz (konstantes $\mathfrak{w}$) in verschiedenen Lösungsmitteln, so ist es deren η etwa umgekehrt proportional (vgl. Tabelle 5).

Tabelle 5. Gelöst: Äthylbenzoat.

Lösungsmittel	η	$D \cdot 10^5$	$\mathfrak{w} \cdot 10^{-4}$	$\lambda \cdot 10^9$
Benzotrichlorid . . .	0·024	0·52	1·775	0·88
Nitrobenzol	0·021	0·52	1·775	0·74
Äthylacetat	0·0046	1·79	1·775	3·03
Aceton[2])	0·0034	2·4	1·775	4·06
Methylalkohol . . .	0·0063	1·48	1·775	2·6

Die Tabellen legen in Analogie zu § 1 nahe, die Geschwindigkeit des in der Flüssigkeit diffundierenden Moleküls ($\mathfrak{w}_{fl}$) nicht der Mole-

[1]) DUMMER, Z. anorg. Ch. **109**, 31. 1919. [2]) Die Assoziation ist nicht in Rechnung gezogen.

kulargeschwindigkeit im Dampf ($\mathfrak{w}_{Gas}$) gleichzusetzen, sondern anzunehmen, dass es mit einem Haufen der Moleküle des Lösungsmittels verbunden ist, worauf ja auch andere Beobachtungen hindeuten, z. B. das Verhältnis des Viscositätskoeffizienten einer verdünnten Lösung zum Lösungsmittel nach EINSTEIN[1]).

Denkt man sich die gelöste Substanz dem Lösungsmittel isomer und ihm chemisch möglichst ähnlich (Diffusionskoeffizient D_i) und geht dann durch Gleichsetzung des Gelösten mit dem Lösungsmittel zur homogenen Flüssigkeit über, so erhält man den Koeffizienten der „Diffusion in sich" ($\mathfrak{D} = D_i$)[2]) und statt $\mathfrak{w}$ $\mathfrak{w}_{fl}$.

§ 3. Berechnung der mittleren Weglänge.

Die RIECKEsche Gleichung lässt sich zunächst nicht prüfen. Ersetzt man in (2) D durch $\mathfrak{D}$ und $\mathfrak{w}$ durch $\mathfrak{w}_{fl}$, so ergibt sich

$$\mathfrak{D} = \frac{1}{3} \cdot \lambda \cdot \mathfrak{w}_{fl}. \tag{2a}$$

Durch Kombination von (1) und (2a) erhält man

$$\eta = P \cdot \frac{\varrho \cdot \lambda}{3\mathfrak{D}}. \tag{3}$$

Vergleicht man diese Beziehung mit der früher[3]) erhaltenen

$$\eta = P \cdot \left(\frac{V - b_{fl}}{N}\right)^{2/3} \cdot \frac{1}{3{\cdot}7 \cdot \pi \cdot 3 \cdot \mathfrak{D}}, \tag{4}$$

so müssen die rechts von P stehenden Ausdrücke, die Platzwechselzeit[4]), untereinander identisch sein, also

$$\varrho \cdot \lambda = \frac{1}{3{\cdot}7 \cdot \pi} \cdot \left(\frac{V - b_{fl}}{N}\right)^{2/3}$$

oder, indem man für $\varrho = \frac{1}{2}\left(\frac{V}{N}\right)^{1/3}$ einsetzt,

---

[1]) EINSTEIN, Ann. Physik (4) **19**, 289. § 3, 1906. [2]) Ich verdanke Herrn K. F. HERZFELD den Hinweis, dass $\mathfrak{D}$ nicht $3\,D_i$, wie infolge einer irrtümlichen Definition geschlossen wurde, sondern D_i gleichzusetzen ist. Es ist daher der entsprechende Satz (Z. physikal. Ch. (A) **149**, 93. 1930) und ebenso Anmerkung 1, S. 94 daselbst zu streichen (Gleichung 6). Alle Zahlen und sonstigen Angaben der Mitteilungen bleiben davon unberührt. [3]) Z. physikal. Ch. (A) **149**, 89. 1930, weiterhin als (II) bezeichnet. [4]) Es sei hier bemerkt, dass in (II) Gleichung (8) S. 94 und 96 lauten soll: $\eta = P \cdot \left(\frac{2}{3{\cdot}7 \cdot \pi} \cdot t\right)$ und der hier in Klammer gesetzte Ausdruck als Platzwechselzeit angesprochen ist, wie dies [loc. cit. S. 93, Gleichung (5)] richtig geschehen ist.

$$\lambda = \frac{2}{3{\cdot}7 \cdot \pi \cdot N^{1/3}} \cdot \frac{(V - b_{fl})^{2/3}}{V^{1/3}}. \qquad (5)$$

Man gewinnt also einen Ausdruck für die mittlere Weglänge λ unter der Voraussetzung, dass die Gleichungen (3) und (4) zutreffen. In Tabelle 7 findet man einige nach (5) berechnete Werte von λ.

Tabelle 7.

	V	b_{fl}	$\lambda \cdot 10^9$ cm
Äthylacetat	98	76	3·48
Nitrobenzol	102	85	2·88
Äthylbenzoat	143	121	3·45
Benzotrichlorid . . .	143	116	3·49
Tetrachloräthan . .	105	83	3·39
Quecksilber	14·8	8·4	2·86

Tabelle 8 enthält einige η-Werte, mit Hilfe von P, ϱ und dem durch (5) definierten λ berechnet.

$\mathfrak{D}$ ist in den Beispielen 1 bis 4 einschliesslich der Tabelle 8 nach den Versuchen von E. Dummer, loc. cit. II) ermittelt, in 5 nach den sehr sorgfältigen Versuchen von E. Cohen und H. R. Bruins[1]), obwohl das daselbst untersuchte Beispiel an und für sich für die Extrapolation nicht günstig ist, da die spezifische Volumina von Lösungsmittel und diffundierender Substanz zu stark differieren [loc. cit. (II) Gleichung (3)]. Bei Hg dienten Präzisionsversuche derselben Verfasser[2]) als Unterlage; hier ist die Übereinstimmung zwischen dem so berechneten Wert von $\mathfrak{D}$ und dem nach Gleichung (4) berechneten recht gut ($\mathfrak{D} = 1{\cdot}34 \cdot 10^{-5}$ gegen $1{\cdot}22 \cdot 10^{-5}$ cm²/sec).

Tabelle 8.

		$\mathfrak{D} \cdot 10^5$ cm²/sec	η_{gef}	η_{ber} nach (3)
1	Äthylacetat	2·44	0·00464	0·00482
2	Nitrobenzol	0·74	0·0206	0·0193
3	Äthylbenzoat . . .	0·51	0·0237	0·0271
4	Benzotrichlorid .	0·51	0·0248	0·0241
5	Tetrachloräthan .	0·59	0·0185	0·0224
6	Quecksilber	1·34	0·0159	0·0143

[1]) E. Cohen und H. R. Bruins, Z. physikal. Ch. **103**, 404. 1923. [2]) E. Cohen und H. R. Bruins, Z. physikal. Ch. **109**, 397. 1924.

§ 4. Berechnung der Platzwechsel(Verweil)zeit mittels des Lindemannschen Ansatzes.

Um die Platzwechsel(Verweil)zeit (ϑ) in

$$\eta = P \cdot \vartheta$$

auf unabhängigem Wege zu ermitteln (Platzwechselzeit = Schwingungszeit $\vartheta = \frac{1}{r}$, r Frequenz), kann man den Ansatz, den F. A. LINDEMANN[1]) für das Schmelzen benutzt hat, verwenden. Man setzt den Abstand der Molekülmittelpunkte in der mittleren Moleküllage $\left(\frac{V}{N}\right)^{1/3}$, bei der Berührung zweier Moleküle $\left(\frac{b}{N}\right)^{1/3}$. Es ergibt sich

$$\frac{1}{r^2} = \vartheta^2 = \frac{M}{8\,R\,T}(2\pi)^2 \cdot \left(\frac{V}{N}\right)^{2/3} \alpha^{2/3} \left(1 - \left[\frac{b}{V}\right]^{1/3}\right)^2. \qquad (6)$$

α bedeutet einen von der Art der Raumerfüllung abhängigen Koeffizienten.

Man kann (6) ohne weiteres umformen in

$$\vartheta = \underbrace{\left[\frac{1}{\frac{8}{\pi} \cdot \frac{RT}{M}}\right]^{1/2}}_{\text{A}} \cdot \underbrace{\left[\frac{1}{2}\left(\frac{V}{N}\right)^{1/3}\right]}_{\text{B}} \cdot \underbrace{\left[4\,\alpha^{1/3}\pi^{1/2}\left(1 - \left[\frac{b}{V}\right]^{1/3}\right)\right]}_{\text{C}}$$

und sieht sogleich, dass $\text{B} = \varrho$, $\text{A} = \frac{1}{w_{\text{Gas}}}$ (nach MAXWELL) und C einen Faktor bedeutet, der einer Verfeinerung gegen (1) (mit w_{Gas}) entspricht.

Auf Grund der Vorstellung, dass das Molekül in der Flüssigkeit ebenso wie im Kristallgitter Schwingungen vollzieht (MIE), kann man die mittlere Schwingungsamplitude $\sim$ der mittleren Weglänge setzen. Da die erstere nach GRÜNEISEN[3]) beim Schmelzpunkt $\sim {}^1/_{10}$ des Atomabstandes beträgt, gelangt man zu guter Übereinstimmung mit Tabelle 7 (*Hg*).

Zusammenfassung.

1. Die kinetische Viscositätsgleichung G. JÄGERS entspricht in erster Annäherung der Wirklichkeit, wenn man die berechnete Geschwindigkeit auf die mittlere kinetische Einheit der Flüssigkeit bezieht.

---

[1]) F. A. LINDEMANN, Physikal. Z. **11**, 609. 1910. [2]) Vgl. z. B. K. F. HERZFELD, loc. cit. S. 229. [3]) GRÜNEISEN, Ann. Physik **39**, 298. 1912.

In einigen Fällen, so beim flüssigen Wasserstoff und bei höherer Temperatur auch beim Quecksilber, ist die Geschwindigkeit der kinetischen Einheit der Flüssigkeit von der Molekulargeschwindigkeit des Dampfes wenig verschieden, worauf sowohl die absolute Grösse der Geschwindigkeit, wie die Veränderung der Zähigkeit der Flüssigkeit mit der Temperatur hinweist.

Die Differenz zwischen den Geschwindigkeiten der kinetischen Einheiten beider Aggregatzustände geht mit dem elektrischen Moment symbath und hängt weiter mit der Raumerfüllung (Molekülform usw.) zusammen.

2. Die kinetische Diffusionsgleichung von Riecke darf man wahrscheinlich unter denselben Voraussetzungen als giltig ansehen.

3. Durch Kombination der Gleichungen von Jäger und Riecke gelangt man zu der Beziehung

$$\eta = P \cdot \frac{\varrho \cdot \lambda}{3 \mathfrak{D}}.$$

(η Viscosität. P Binnendruck, ϱ Teilchenradius, λ mittlere Weglänge, $\mathfrak{D}$ Koeffizient der Diffusion in sich.)

4. Durch Vergleichung der vorstehenden Gleichung mit der in einer früheren Studie gegebenen, die auf hydrodynamischer Grundlage beruht, gelangt man zu einer einfachen Beziehung für λ.

5. Die als Platzwechsel(Verweil)zeit bezeichnete Grösse entspricht der Schwingungsdauer, wie sie sich mit Hilfe eines von Lindemann für das Schmelzen angegebenen Ansatzes berechnen lässt. Die Beziehung dieses Ansatzes zur Jägerschen Gleichung wird gezeigt.

Dichte und Lichtbrechung der kristallisierten Ammoniumhalogenide.

Von

Peter Wulff und Hugh Keith Cameron.

XVII. Mitteilung der refraktometrischen Untersuchungen von K. Fajans und Mitarbeitern[1]).

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 21. 9. 30.)

In früheren Arbeiten über die Molrefraktion salzartiger Verbindungen im kristallisierten Zustand (I, IV) wurde an Hand älteren experimentellen Materials die Änderung der Molrefraktion einzelner Ionen unter dem Einfluss der Nachbarionen (Deformationseffekte) insbesondere bei den Alkalihalogeniden diskutiert. In der vorliegenden Arbeit werden die mit einer neuen Methodik (VI, XV) begonnenen experimentellen Untersuchungen der Lichtbrechung und Dichte salzartiger Verbindungen (XVI) auf die Ammoniumhalogenide ausgedehnt. Wegen der Resultate siehe Zusammenfassung.

1. Einleitung.

Die Untersuchung der Ammoniumhalogenide beansprucht aus verschiedenen Gründen ein erhebliches Interesse. Einerseits verhält sich das Ammoniumion mit seinen acht äusseren Elektronen in vieler Hinsicht wie ein Alkaliion[2]), wobei es dem Rubidium am nächsten stehen dürfte — man vergleiche etwa die Molvolumina von RbJ und NH_4J, die beide im gleichen Gitter kristallisieren (Tabelle 8) —, andererseits ist die vermindernde Einwirkung des NH_4 auf die Refraktion der Anionen sowohl in Lösung im Falle des NH_4Cl [vgl. die Messungen von W. Geffcken (XI) und deren Diskussion durch K. Fajans (VIII)] als auch — wie Wulff und Heigl (XVI) zeigten — im kristallisierten NH_4ClO_4 bzw. $(NH_4)_2SO_4$ stärker als die des Rb^+, ja selbst als die des K^+. Wie sich in dieser Hinsicht die festen Ammo-

---

[1]) Die früheren Arbeiten werden hier zitiert als I: K. Fajans und G. Joos, Z. Physik **23**, 1. 1923. IV: K. Fajans, Z. physikal. Ch. **130**, 724. 1927. VI: P. Wulff, Z. Elektrochem. **34**, 611. 1928. VIII: K. Fajans, Z. physikal. Ch. (A) **137**, 361. 1928. XI: W. Geffcken, Z. physikal. Ch. (B) **5**, 81. 1929. XV: P. Wulff, wird in der Z. Krist. erscheinen. XVI: P. Wulff und A. Heigl, wird in der Z. Krist. erscheinen. XVIII: P. Wulff und A. Heigl, Z. physikal. Ch., erscheint demnächst.
[2]) Nähere Diskussion dieser Erscheinung der Isosterie vgl. W. Kossel, Ann. Physik **49**, 229. 1916. I. Langmuir, J. Am. chem. Soc. **41**, 868. 1919. Insbesondere H. G. Grimm, Z. Elektrochem. **34**, 430. 1928.

niumhalogenide verhalten, kann auf Grund der bisher bekannten[1]), unvollständigen und für den vorliegenden Zweck untereinander nicht gut genug übereinstimmenden Werte der Dichte und Brechungsindices nicht beurteilt werden. Zum direkten Vergleich der *Rb*- bzw. *K*-Halogenide mit den entsprechenden bei gewöhnlicher Temperatur stabilen NH_4-Salzen eignet sich allerdings nur das wie jene im Kochsalzgitter kristallisierende NH_4J. Aber gerade der Umstand, dass NH_4Cl und NH_4Br im $CsCl$-Gitter kristallisieren, ermöglicht an einem weiteren Beispiel die Frage zu prüfen, ob das von FAJANS und JOOS (I, vgl. auch IV) festgestellte, von den übrigen Alkalihalogeniden abweichende refraktometrische Verhalten der im kubisch raumzentrierten Gitter kristallisierenden *Cs*-Halogenide tatsächlich auf ihre abweichende Gitterstruktur zurückzuführen ist.

Ein besonderes Interesse kommt schliesslich dem Ammoniumfluorid zu. V. M. GOLDSCHMIDT[2]) hat aus der röntgenographisch von W. ZACHARIASEN[3]) ermittelten Wurtzitstruktur dieser Verbindung geschlossen, dass einem der vier Protonen eine singuläre Stellung derart zukommt, dass es infolge der polarisierenden Wirkung der *F*- auf die NH_4-Ionen eine bevorzugte Tendenz zur Verschiebung gegen ein F^- besitzt, wodurch der Bindungscharakter aus dem Typus der reinen Ionenbindung $NH_4^+ + F^-$ zu dem einer Verbindung der Konstitution $NH_3 + HF$ hinstreben würde. Unter verschiedenen Bedingungen sind nach GOLDSCHMIDT verschiedene Übergänge zwischen den beiden Grenzzuständen $NH_4^+ + F^-$ und $NH_3 + HF$ zu erwarten. Als eine analoge Übergangsform betrachtet FAJANS (VIII) ein assoziiertes Ionenpaar $NH_4^+ + Cl^-$ in Lösung und führt auf seine Bildung das eingangs erwähnte refraktometrische Verhalten von NH_4Cl in Lösung zurück.

Es war deshalb von Interesse, zu prüfen, ob das refraktometrische Verhalten der festen Ammoniumhalogenide diese als solche Übergangsstufen zu Molekülverbindungen, speziell im Falle des NH_4F, deuten lässt.

Für die Durchführung der Messungen an den Ammoniumhalogeniden wurden im Hinblick auf die hohe Genauigkeit der Daten, die für die Diskussion der interessierenden theoretischen Fragen erforderlich ist, die Salze zunächst in möglichst hohem Reinheitsgrade hergestellt (Abschnitt 2) und ferner in etwa 1 bis 2 mm grossen Kristallen ge-

---

[1]) Vgl. Tabelle 5 auf S. 357 und Bemerkungen nach Tabelle 6. [2]) V. M. GOLDSCHMIDT, Geochem. Verteilungsgesetze **7**, 67. 1927; vgl. auch Ber. Dtsch. chem. Ges. **60**, 1283. 1927. [3]) W. ZACHARIASEN, Z. physikal. Ch. **127**, 218. 1927.

züchtet (Abschnitt 3), wie dies für das von P. WULFF (VI, XV) angegebene interferometrische Verfahren zur Bestimmung der Brechungsindices nötig ist. Die Messungen selbst wurden nach der in XV und XVI beschriebenen Methode durchgeführt. Allein das NH_4F bereitete besondere Schwierigkeiten bei der optischen Untersuchung (Abschnitt 4). Auf die aus den Messungen zu folgernden theoretischen Schlüsse wird im letzten Abschnitt eingegangen.

2. Präparative Darstellung der Salze und Reinheitsprüfung.

Ammoniumchlorid wurde aus NH_3 und HCl synthetisiert. Dazu wurde Kahlbaumsche Ammoniaklösung (Garantiescheinpräparat) verwendet. Das NH_3 wurde in gut ausgedämpfter Glasapparatur durch langsames Erhitzen der Lösung ausgetrieben und in doppelt destilliertem Wasser aufgefangen. Ebenso war der zur Neutralisation verwendete HCl aus konzentrierter Säure von Merck, und zwar über fein verteiltem (sogenanntem molekularem) Silber abdestilliert und in doppelt destilliertem Wasser aufgefangen worden. Das so erhaltene Salz wurde bei geringem Überschuss von NH_3 zweimal umkristallisiert, wobei sich schon zeigte, dass es unmöglich ist, durch einfache Kristallisation grössere Kristalle zu erhalten[1]). Näheres über die zur Messung verwendeten Kristalle vgl. Abschnitt 3.

Die Reinheit des gewonnenen Salzes war durch die Reinheit der Ausgangsmaterialien und die sorgfältige präparative Darstellung gegeben. Insbesondere war das Ammoniak frei von aromatischen Basen, wie sich aus dem Absorptionsspektrum einer NH_4Br-Lösung ergab, die aus demselben NH_3 hergestellt worden war[2]).

Das Ammoniumbromid wurde nach dem Verfahren von T. W. RICHARDS und E. MÜLLER[3]) aus NH_3-Lösung und flüssigem Brom hergestellt. Das dazu benötigte Ammoniak wurde in derselben Weise wie das zur Herstellung des Chlorids gewonnen.

Das verwendete flüssige Brom erwies sich bei Prüfung nach den Angaben von A. SCOTT[4]) als frei von Jod. Zur Entfernung von etwa vorhandenem Cl_2 wurde es dreimal der bekannten Destillation aus

[1]) Durch sehr langes Eindunstenlassen gelang es uns vom NH_4Br im Laufe eines Monats einige grössere Kristalle zu erhalten, was uns zur Kontrolle sehr nützlich war, siehe S. 353. [2]) Für die Ausführung dieser Aufnahme danken wir Herrn Dr. H. FROMHERZ bestens. [3]) T. W. RICHARDS und E. MÜLLER, Z. anorg. Ch. **53**, 430. 1907. J. Am. chem. Soc. **29**, 645. 1907. [4]) A. SCOTT, J. chem. Soc. London **103**, I, 847. 1913.

KBr-Lösung unterworfen und beim letzten Male in reinem doppelt destilliertem Wasser aufgefangen. Dazu stand eine Glasapparatur mit Schliffen ohne Gummi und Kork mit einem aufsteigenden Kühler zur Verfügung.

Bei dem Verfahren von RICHARDS und MÜLLER findet unter Eintropfenlassen von Br_2 in NH_3-Lösung wahrscheinlich die Reaktion:

$$4NH_3 + 2H_2O + 2Br_2 = 4NH_4Br + O_2$$

ausserordentlich heftig unter explosionsähnlicher Sauerstoffentwicklung statt. Dabei werden dicke weisse Nebel von NH_4Br entwickelt. Um die Verluste nicht zu gross werden zu lassen, wurde die NH_3-Lösung reichlich verdünnt und stark gekühlt und das Eintropfen ausserdem durch ein als Deckel des Reaktionsgefässes dienendes durchbohrtes Uhrglas, dem ein weiter umgekehrter Trichter aufgestülpt war, vorgenommen. Eine Ultraviolettaufnahme der Lösung des umkristallisierten NH_4Br zeigte die Abwesenheit von Br_2.

Das Ammoniumjodid wurde nach der Methode von T. C. N. BROEKSMIT[1]) hergestellt. Sie beruht auf der Reaktion:

$$2NH_3 + J_2 + H_2O_2 = 2NH_4J + O_2.$$

Ausser dem NH_3 kamen Präparate von Merck: doppelt sublimiertes Jod sowie 30%iges Perhydrol ohne weitere Reinigung[2]) zur Verwendung.

Nach keiner Darstellungsweise, bei der das NH_4J mit Luft in Berührung kommt, ist es möglich, Lösungen zu erhalten, die frei von Jod sind. Aus solchen braunen Lösungen kann man daher auch nicht klare ungefärbte Kristalle von NH_4J gewinnen. Mehrfaches Umkristallisieren und Waschen des feinen Kristallpulvers mit Alkohol bis zur Farblosigkeit lieferte zwar ein jodfreies Salz, doch wurde dieses bei einer zweiten langsamen Kristallisation zur Gewinnung grösserer Kristalle wieder stark gelb gefärbt erhalten, obwohl die zweite Kristallisation unter Lichtabschluss und über gesättigter Kalilauge mit Pyrogallol ausgeführt wurde.

Da also offenbar Sauerstoffüberträger in geringer Menge (vielleicht vom Perhydrol) dem Salz anhafteten, wurde die Reinigung von ihnen und die Entfärbung einer Lösung von bereits umkristallisiertem NH_4J durch katalytische Hydrierung nach der Methode von H. GALL

[1]) T. C. N. BROEKSMIT, Pharm. Weekblad **54**, 1373. 1917 Haarlem. Chem. Ztrblt. **1918** I, 2. 698. [2]) Ein nicht flüchtiger Rückstand konnte im Perhydrol nicht festgestellt werden.

und W. MANCHOT[1]) vorgenommen. Das dazu nötige Platinschwarz wurde nach R. WILLSTÄTTER[2]) bereitet.

Die Apparatur wurde so eingerichtet, dass Hydrierung, Filtration und Kristallisation des Ammoniumjodids dauernd unter Wasserstoffatmosphäre vorgenommen werden konnte. Der dazu verwendete Bombenwasserstoff perlte in langsamem Strom durch alkalische Pyrogallollösung, Quecksilberchloridlösung und konzentrierte Schwefelsäure. Die Hydrierung geht innerhalb $^1/_2$ Stunde vor sich. Es wurde dabei in der an NH_4J fast gesättigten Lösung ein merklicher Ammoniaküberschuss gehalten, weil saure Reaktion die Zersetzung des NH_4J begünstigt. Der Ammoniaküberschuss bewirkte zwar, dass ein Teil vom Platinschwarz kolloidal gelöst blieb und bei der Filtration durch den Jenaer Glasfiltertiegel (feinste Porenöffnung Nr. 4) lief. Doch liess sich das Ammoniak durch Erhitzen unter der Wasserstoffatmosphäre leicht entfernen, wobei das Platinschwarz schnell koagulierte und zur Ausfällung kam.

Durch den Exsiccator, in dem sich die Kristallisierschale für das NH_4J über gesättigter Kalilauge mit Pyrogallol befand, strömte während der 4 Tage dauernden Kristallisation ständig trockener Wasserstoff. Schon die erste Kristallisation lieferte Kristalle von etwa 2 mm Dicke. Diese wurden unmittelbar nach der Entnahme aus der Wasserstoffatmosphäre, nachdem die Abwesenheit von Jod mittels Stärkepapiers in der Mutterlauge festgestellt worden war, für die Dichtemessung und optische Bestimmung verwendet.

Ammoniumfluorid wird von Wasser leicht in Bifluorid und Ammoniak hydrolysiert und kristallisiert aus Wasser überhaupt nur bei Ammoniaküberschuss. Ausserdem ist es in Wasser äusserst leicht löslich. Es wurde daher in alkoholischer Lösung synthetisiert. Dazu wurde absoluter Alkohol bei der Temperatur einer Eis-Kochsalz-Kältemischung mit getrocknetem Ammoniak gesättigt und in diese alkoholische NH_3-Lösung im Platinbecher trockener Fluorwasserstoff hineindestilliert.

Die Darstellung des HF erfolgte in einer von J. SIMONS[3]) angegebenen Kupferapparatur. Als Ausgangsmaterial diente ein in Platingefässen umkristallisiertes und von Chlorid frei gemachtes getrocknetes

---

[1]) H. GALL und W. MANCHOT, Ber. Dtsch. chem. Ges. **58**, 482. 1925.
[2]) R. WILLSTÄTTER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **54**, 121. 1924.
[3]) Vgl. E. LANGE und A. EICHLER, Z. physikal. Ch. **129**, 285. 1927.

Präparat von KHF_2. Der daraus nach Verwerfung der ersten Anteile erhaltene Fluorwasserstoff wurde vermittelst eines umgekehrten Platintrichters direkt in die alkoholische NH_3-Lösung zur Absorption geleitet. Das schnell auskristallisierende NH_4F erwies sich frei von Chlorid. Spuren von Cu wurden durch Schwefelwasserstoff in einer wasserhaltigen Methanollösung des Salzes ausgefällt, wobei die nachträgliche Entfernung des H_2S durch die beim Erhitzen sich einstellende saure Reaktion begünstigt wird.

3. Die Kristallisation von NH_4Cl, NH_4Br und NH_4F.

Die Kristallisation von Ammoniumchlorid und -bromid aus Wasser und anderen Lösungsmitteln ohne Zusatz besonderer Lösungsgenossen liefert stets mikrokristalline Tannenbaumstrukturen, die für genauere optische Messungen ungeeignet sind. Diese bereits bekannte Tatsache[1]) konnte auch von uns unter den verschiedensten Versuchsbedingungen bestätigt werden. Eine Darstellung nach dem von T. W. Richards, E. Tiede und P. Köthner beschriebenen Sublimationsverfahren[2]) im Hochvakuum kam auch nicht in Frage, weil die so erhaltenen grossen klaren Kristalle bei Abkühlung trübe werden, offenbar weil sie am Umwandlungspunkt aus dem Steinsalzgitter ins Caesiumchloridgitter übergehen.

Wie bereits J. W. Retgers[1]) mitgeteilt hat, erzielt man grössere Kristalle aus Lösung durch Zugabe von Harnstoff zur Mutterlauge. Er gibt an, dass beträchtliche Mengen Harnstoff zugegen sein müssen. Auf diesem Wege erhielten wir bei einem Harnstoffgehalt von mindestens 10% durch langsames Eindunstenlassen sowohl von NH_4Cl als von NH_4Br kleine Kristallwürfel von 1 bis 3 mm Durchmesser. Vom letzteren Salz gelang es, durch sehr langes Stehenlassen ohne Harnstoff während eines Monats, aus der gesättigten reinen Lösung kleine Kristallwürfel zu erhalten, die für eine optische Messung gerade noch brauchbar waren.

Es ist nun eine wichtige Frage, ob diese mit Harnstoffzusatz kristallisierten Präparate frei von Harnstoff erhalten wurden. Andere durch den Harnstoff eingeschleppte Verunreinigungen kommen nicht in Frage, da das hier benutzte zweimal aus Alkohol umkristallisierte Harnstoffpräparat sich als frei von Schwefel erwies und keinen Glührückstand hinterliess.

---

[1]) J. W. Retgers, Z. physikal. Ch. **9**, 267, 385. 1892. [2]) T. W. Richards, E. Tiede und P. Köthner, J. Am. chem. Soc. **31**, 15. 1909.

Für die Abwesenheit von Harnstoff in den Ammoniumhalogeniden sind folgende Belege anzuführen:

1. Die Angabe von Retgers, dass die aus Harnstoff enthaltender Lösung gewonnenen Kristalle von NH_4Cl und NH_4Br frei von diesem Zusatz sind, hat H. E. Merwin[1]) im Falle des NH_4Cl bestätigt. Er verglich Kristalle, die mit und ohne Harnstoff gewachsen waren durch Bestimmung des Brechungsindex nach der Methode der Beckeschen Linie. Innerhalb der Fehlergrenze dieses Verfahrens von $\pm 0\cdot001$ stimmten die Brechungsindices überein. Wyckoff und Merwin beurteilen danach die Reinheit ihrer Kristalle aus Harnstoff mit 99%.

2. Unser Wert für den Brechungsindex des NH_4Cl liegt zwar innerhalb des durch die Fehlergrenze von Merwin zugelassenen Bereiches. Die dabei noch bleibende Unsicherheit wäre aber für die von uns gestellten Ansprüche an die Genauigkeit zu gross. Wir können im Falle des NH_4Br, von dem wir sowohl Kristalle erhielten, die aus Harnstofflösung gewachsen waren, als auch einmal solche, die aus reiner Lösung stammten, wobei eine Übereinstimmung der Brechungsindices bis auf $\pm 0\cdot00003$ erreicht wurde, unter Zugrundelegung der Merwinschen Angaben die Reinheit unseres Präparates abschätzen. Danach würden die Verunreinigungen des aus Harnstoff gewachsenen Präparates jedenfalls unter 0·1% liegen.

3. Die Beobachtungen im Interferometer zeigten, dass die Interferenzstreifen wie bei isotropen Kristallen ohne akzidentelle Doppelbrechung klar und gerade verliefen. Die Anwesenheit von Harnstoffmolekülen im Gitter aber hätte sich durch Anisotropie bemerbar machen müssen[2]).

4. Die mit der Schwebemethode bestimmten Dichten von aus Harnstoff gewachsenen Kristallen stimmen, wie aus Tabelle 5 zu ersehen ist, auf 0·03% im Falle des NH_4Cl bzw. auf 0·3% im Falle des NH_4Br mit den an harnstofffrei kristallisierten Salzen ermittelten neuesten röntgenographischen Werten von R. T. Havighurst überein.

Eine Kristallisation des NH_4F aus wässeriger Lösung ist wegen der allzu grossen Löslichkeit im Wasser nicht empfehlenswert, in Alkohol und Methanol ist andererseits die Löslichkeit zu klein, als dass in Platingefässen normaler Grösse genügend grosse Kristalle er-

[1]) Wyckoff, Am. J. Sci. 4, 469. 1922. [2]) Vgl. die optischen Eigenschaften der von K. Spangenberg und A. Neuhaus untersuchten Systeme anomaler Mischkristalle. Chemie der Erde 5, 529 und 554. 1930.

halten werden könnten. Da sich aber zeigte, dass man durch Zugabe von Methanol zu wässerigen Lösungen eine gar nicht allzu feinkörnige Kristallisation des Salzes bewirken kann, wurde in der folgenden Weise verfahren:

Die nach dem Vertreiben des Schwefelwasserstoffs (s. S. 352) in einer Platinschale befindliche schwach saure wässerige Lösung wurde mit NH_3-haltigem Methanol bis zur beginnenden Ausfällung des NH_4F versetzt, wodurch gleichzeitig freier HF neutralisiert wurde. Dann kam die Platinschale zur Kristallisation dieser Lösung in einen innen paraffinierten Exsiccator, dessen Boden mit wasserfreiem NH_3-haltigem Methanol bedeckt war. Durch das allmähliche Hineindestillieren von Methanol in die Lösung und von Wasser aus der Lösung ins Methanol konnte eine gleichmässige Kristallisation durchgeführt werden, die bei Zimmertemperatur innerhalb 24 Stunden klare, bis zu 3 mm lange und 2 mm breite, mit Basisflächen und Prismenflächen gut ausgebildete hexagonal-prismatische Säulen entstehen liess. Die Ausbildung dieser Flächen kam der Bestimmung der Brechungsindices sehr zugute.

Ungefähr 0·2 g auf diese Weise kristallisierten Ammoniumfluorids gaben nach der Sublimation vom Platinblech nur einen hauchförmigen unwägbaren Rückstand.

4. Methodik und Ergebnisse der Messungen.

a) Die Dichten der Ammoniumhalogenide.

Die Dichtebestimmungen konnten unter Benutzung grösserer mikroskopisch ausgesuchter Kristalle bei allen Ammoniumsalzen gut mit der von Wulff und Heigl (XVIII) verbesserten Schwebemethode durchgeführt werden, da die spezifischen Gewichte der betreffenden Salze beträchtlich unter 3·0 liegen. Irgendwelche methodische Schwierigkeiten, die eine wesentliche Abänderung des Verfahrens erfordert hätten, sind hier nicht vorgekommen. Vor der Bestimmung der Dichten wurden die Kristalle ähnlich wie in XVI unter dem Mikroskop sorgfältig geprüft. Solche, die sich als frei von Einschlüssen erwiesen, wurden in Portionen von ungefähr je 6 bis 10 Kristallen verteilt und in den Schwebeapparat (XVIII) eingetragen.

Im ganzen kamen von jedem Salz, mit Ausnahme von NH_4F, drei, bei letzterem nur zwei Portionen zur Untersuchung. Jede der Portionen wurde je dreimal durch Variation des Flüssigkeitsgemisches im Schwebegefäss zum Schweben gebracht. Nur wenn von den schwer-

sten Kristallen mindestens drei gleichzeitig schwebten, wurde die Flüssigkeit in das Pyknometer übergedrückt, in welchem die Wägung ausgeführt wurde. Dabei wurden alle a. a. O. ausführlich mitgeteilten (XVIII) Vorsichtsmassregeln beachtet.

Tabelle 1. Ammoniumfluorid.

Portion	Dichte	Abweichung vom Mittel $\Gamma \cdot 10^4$
I	1·0097	+ 5
	1·0091	— 1
	1·0088	— 4
II	1·0095	+ 3
	1·0084	— 8
	1·0095	+ 3

Mittel: $D_{25} = 1{\cdot}0092 \pm 0{\cdot}0004$ (Mittl. Abweich. v. Mittel)

Tabelle 2. Ammoniumchlorid.

Portion	Dichte	Abweichung vom Mittel $\Gamma \cdot 10^4$
I	1·5258	Wert wurde verworfen
	1·5274	0
	1·5276	+ 2
II	1·5279	+ 5
	1·5269	— 5
	1·5272	— 2
III	1·5275	+ 1
	1·5269	— 5
	1·5276	+ 2

Mittel: $D_{25} = 1{\cdot}5274 \pm 0{\cdot}0003$ (Mittl. Abweich. v. Mittel)

Tabelle 3. Ammoniumbromid.

Portion	Dichte	Abweichung vom Mittel $\Gamma \cdot 10^4$
I	2·4278	— 17
	2·4283	— 12
	2·4320	+ 25
II	2·4296	+ 1
	2·4304	+ 9
	2·4293	— 2
III	2·4291	— 4
	2·4292	— 3
	2·4301	+ 6

Mittel: $D_{25} = 2{\cdot}4295 \pm 0{\cdot}0009$ (Mittl. Abweich. v. Mittel)

Tabelle 4. Ammoniumjodid.

Portion	Dichte	Abweichung vom Mittel $\Gamma \cdot 10^4$
I	2·5139	− 3
	2·5144	+ 2
	2·5152	+ 10
II	2·5146	+ 4
	2·5144	+ 2
	2·5143	+ 1
III	2·5141	− 1
	2·5129	− 13
	2·5127	− 15

Mittel: $D_{25} = 2{\cdot}5142 \pm 0{\cdot}0005$ (Mittl. Abweich. v. Mittel)

So ergeben sich für jedes Salz neun, bei NH_4F sechs voneinander unabhängige Dichtewerte, die in den vorstehenden Tabellen niedergelegt sind. Abweichungen der Dichtewerte bei ein und derselben Salzportion geben also ein Mass für die Reproduzierbarkeit des Schwebens bei Variation des Flüssigkeitsgemisches, so rühren z. B. die grösseren Schwankungen bei der Portion I von Tabelle 3 daher, dass die betreffenden Messungen als die ersten ausgeführt wurden. Sämtliche Dichtewerte beziehen sich auf $25{\cdot}00 \pm 0{\cdot}02°$ C.

In der folgenden Tabelle 5 sind die hier ermittelten Dichtewerte den von anderen Autoren gefundenen gegenübergestellt. Ferner sind auf Grund unserer Dichtewerte die Molvolumina der kristallisierten Ammoniumhalogenide und die Abstände unmittelbar benachbarter Ionen entgegengesetzter Ladung berechnet worden (vgl. aber Anmerkung 9 der folgenden Seite).

Der Vergleich der in der folgenden Tabelle 5 niedergelegten experimentell von uns bestimmten Dichten der Ammoniumhalogenide mit den meisten bisher bestimmten und untereinander sehr schlecht übereinstimmenden Daten (vgl. etwa NH_4Br), liefert wegen der besonders guten Übereinstimmung unserer Werte mit den röntgenographischen Präzisionsmessungen von R. J. Havighurst, E. Mack jr. und F. C. Blake (grösste Abweichung beim Bromid 0·35%) eine Bestätigung dafür, dass unsern Werten eine hohe Genauigkeit zuzuschreiben ist. Die weit grössere Abweichung (3·6%) unseres Dichtewertes beim NH_4F von dem von Zachariasen röntgenographisch bestimmten erklärt sich leicht durch die von ihm angegebene sehr

Tabelle 5.

Vergleich der Dichtewerte verschiedener Autoren.

Salz	Dichtewerte	Autoren	Methode	Molvolumina	Abstände benachbarter Ionen
NH_4F	1·015	J. Oftedal[1]	—		
	1·045	W. Zachariasen[1]	Röntg.		2·63 bzw. 2·68[9]
	1·0092	eigener Wert	Schweb.	36·70	
NH_4Cl	1·533	Playfair[2]	—		
	1·532	Krickmeyer[2]	Schweb.		
	1·5256	Haigh[3]	Pykn.		
	1·532	Gossner[2]	—		
	1·536	Barlett und Langmuir[4]	Röntg.		
	1·528	Havighurst[5]	„		
	1·5274	eigener Wert	Schweb.	35·027	3·348
NH_4Br	2·39	Schröder (1878)[6]	—		
	2·456	Stas[7]	—		
	2·226	Boedeker[7]	—		
	2·256	Slavik (1902)[6]	Schweb.		
	2·54	Barlett und Langmuir[4]	Röntg.		
	$2{\cdot}43_8$	Havighurst[5]	„		
	2·429	eigener Wert	Schweb.	40·32	3·509
NH_4J	2·443	Schröder (1873)[6]	—		
	2·501	Slavik[6]	Schweb.		
	2·498	Boedeker[7]	—		
	2·515	Le Blanc und Rohland[8]	—		
	2·563	Barlett und Langmuir[4]	Röntg.		
	2·517	Havighurst[5]	„		
	2·5142	eigener Wert	Schweb.	57·657	3·623

[1]) Z. physikal. Ch. **127**, 218. 1927. Die Dimensionen der Elementarzelle des NH_4F sind nach Zachariasen: $c = 7{\cdot}02 \pm 0{\cdot}06$ Å, $a = 4{\cdot}39 \pm 0{\cdot}04$ Å. Daraus ergibt sich für die Dichte eine Fehlergrenze von etwa 3%. [2]) P. Groth, Chem. Kryst. 1, 182. 1906. [3]) J. Am. chem. Soc. **34**, 1137. 1912. [4]) J. Am. chem. Soc. **43**, 84. 1921. [5]) R. J. Havighurst, E. Mack jun. und F. C. Blake, J. Am. chem. Soc. **46**, 2368. 1924. [6]) Siehe Landolt-Börnstein. [7]) P. Groth, loc. cit. S. 184. [8]) Z. physikal. Ch. **19**, 277. 1896. [9]) Nicht kubisch, vgl. Abschnitt 3. Hier wurden die aus den röntgenographischen Daten ermittelten Abstände eingesetzt. Eine Berechnung der Abstände aus unserm Dichtewert dürfte diese nicht verbessern, weil das hierzu nötige Verhältnis $\frac{c}{a}$ von Zachariasen auch nur auf 2% angegeben wird.

grosse Fehlergrenze[1]), innerhalb deren Bereich sich unser Wert noch gerade einfügt. Gegenüber dem von Oftedal allerdings ohne genauere Angabe der Versuchstemperatur mitgeteiltem Dichtewert ist daher auch die Abweichung mit 0,6% viel geringer.

b) Die Brechungsindices der Ammoniumhalogenide.

Die Bestimmung des Brechungsindex für *Na*-Licht bei 25·00 ±0·02° wurde im Falle des Ammoniumchlorids, Bromids und Jodids wieder mit dem Interferenzkristallrefraktometer ausgeführt. Da die Arbeitsweise ausführlich in Mitteilung XV auseinandergesetzt ist, soll hier auf eine eingehendere Beschreibung verzichtet werden, um so mehr als bei diesen kubischen Salzen nicht die geringste methodische Schwierigkeit auftrat. Es sei hier nur folgendes erwähnt. Für die Ausmessung eines jeden Salzes kamen mindestens zwei verschiedene Kristalle zur Verwendung, und bei jedem wurde von beiden Verfassern je zweimal durch Variation der Zusammensetzung des Einbettungsflüssigkeitsgemisches die Übereinstimmung der Brechungsindices von Kristall und Flüssigkeit herbeigeführt. Die Messungen wurden mit den gleichen in der Apparaturbeschreibung (XV) angegebenen Prismen vorgenommen, so dass die Konstanten der Berechnung die gleichen sind. Der Brechungsindex der Kristalle wird auch in dieser Arbeit auf Luft bezogen (vgl. XVI).

Die Messung des Ammoniumfluorids, das ein besonderes Interesse beansprucht und von dem bisher optische Daten überhaupt noch nicht existieren, war leider mit der nach einem Einbettungsverfahren arbeitenden interferometrischen Apparatur nicht durchzuführen, weil keine geeignete Flüssigkeit von so niedrigem Brechungsindex existiert, wie ihn Ammoniumfluorid besitzt.

Da ein Abbesches Kristallrefraktometer nicht zur Verfügung stand, wurde der Brechungsindex dieses Salzes mit dem Pulfrichschen Refraktometer bestimmt nach dem bekannten Prinzip, dass man Kristallflächen mit Hilfe einer den Kristall nicht lösenden Flüssigkeit von einem Brechungsindex, der zwischen denen von Kristall und Glasprisma liegt, an letzteres anhaftet und das Licht zur Glasprismenfläche streifend in eine auf ihr senkrecht stehende Kristallfläche einfallen lässt (Fig. 1).

Es stand hierzu das Prisma I mit dem Brechungsindex 1·62095 (bei 25°) zur Verfügung. Jedoch musste, um bei dem ausserordentlich

[1]) Siehe Anmerkung 1, S. 357.

niedrigen Brechungsindex des NH_4F überhaupt einen austretenden Strahl zu erhalten, an Stelle des Winkels von 90° der spitze, mit Hilfe unseres im Interferenzrefraktometer eingebauten Präzisionsteilkreises (Autokollimationsfernrohr) zu 58° 5′ 20″ bestimmte Winkel dieses Prismas als brechender Winkel benutzt werden.

Zur Messung wurde also ein kleines hexagonales Säulchen von NH_4F so orientiert, dass der Strahl der Natriumlichtquelle in die Basisfläche eintrat und an der hexagonalen Prismenfläche streifend durch die Haftflüssigkeit in das Glasprisma hineingelangte (Fig. 1). Ein so in der Richtung der optischen Achse den Kristall durchsetzender Lichtstrahl erleidet keine Doppelbrechung und liefert nur einen Brechungsindex, nämlich den des ordentlichen Strahls. Der Brechungsindex des ausserordentlichen Strahls kann dann leicht berechnet werden aus der im Polarisationsmikroskop an der Ordnung der Interferenzfarbe bei Kristallen bekannter Dicke bestimmten Grösse der Doppelbrechung. Der Charakter der Doppelbrechung wurde in Übereinstimmung mit V. M. Goldschmidt[1]) und B. Gossner[2]) positiv befunden und die Doppelbrechung im Polarisationsmikroskop zu $n_\varepsilon - n_\omega = +0{\cdot}0013$ bestimmt.

Die Messung mit dem Pulfrichschen Refraktometer selbst gestaltete sich sehr schwierig, da man bei NH_4F auf die zwar gut ausgebildeten, aber im Vergleich zu geschliffenen Kristallplatten doch recht unzulänglichen Kristallflächen angewiesen war. Die geringe Festigkeit der Kristalle liess ein Polieren der Flächen von vornherein aussichtslos erscheinen. So konnten auch keine scharfen Grenzlinien im Refraktometer erkannt werden. Als Wert für den zu messenden Austrittswinkel des Grenzstrahls wurde die Fernrohrstellung gewählt, bei der im Okular das Gesichtsfeld gerade zur Hälfte aufgehellt erschien. Dabei wurde an drei verschiedenen Kristallen bei insgesamt 22 Ablesungen eine maximale Abweichung von ±20′ und eine mittlere Abweichung vom Mittel von ±3′ erzielt, was im Brechungsindex in diesem Falle einige Einheiten der vierten Dezimale ausmacht. Wir überzeugten uns, dass die Ablesungen des charakteristischen Winkels sich vollkommen unabhängig von der zum Anheften der Kristalle verwendeten Flüssigkeit (Cedernöl oder Monobromnaphthalin) ergaben. Bei der durch Unschärfe der Grenzlinie bedingten Ungenauigkeit der Messung war es nicht nötig, auf besondere Temperaturkonstanz zu achten.

[1]) V. M. Goldschmidt und W. Zachariasen, Z. physikal. Ch. **127**, 218. 1927.
[2]) Groth, Chem. Kryst. **1**, 164. 1906.

Die folgende Fig. 1 bringt die Darstellung des Strahlenganges im Prisma mit den entsprechenden Winkelbezeichnungen.

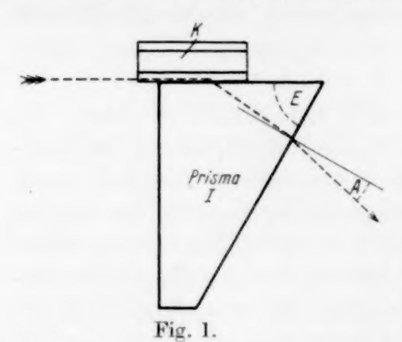


Fig. 1.

K = Kristall
$E = 58° 5' 20''$
$A = 6° 19' \pm 3'$
$N_{\text{Prisma}} = 1{\cdot}62095$

Aus dem für den Austrittswinkel A gemessenen Wert von $6° 19' \pm 3'$ errechnet sich für den ordentlichen Strahl ein Brechungsindex von 1·3147. Bei der beschränkten Genauigkeit der Messung sind in Verbindung mit dem im Polarisationsmikroskop festgestellten Doppelbrechungsbetrag $n_\varepsilon - n_\omega = 0{\cdot}0013$ die optischen Daten des Ammoniumfluorids mit den nachstehenden Werten anzugeben:

$$n_\omega = 1{\cdot}3147 \pm 0{\cdot}0005,$$
$$n_\varepsilon = 1{\cdot}3160 \pm 0{\cdot}0005.$$

Die Zusammenstellung der Resultate der Bestimmung der Brechungsindices sind in der folgenden Tabelle 6 gegeben.

Tabelle 6.

Salz	Mittelwert des abgelesenen Winkels und mittlere Abweichung vom Mittel	Verwendetes Prisma	Brechungsindex für D-Linie bei 25° C
NH_4F	$6° 19' \pm 3$	I mit br. Winkel $58° 5' 20''$	$n_\omega = 1{\cdot}3147 \pm 0{\cdot}0005$ $n_\varepsilon = 1{\cdot}3160 \pm 0{\cdot}0005$
NH_4Cl	$38° 24' 10'' \pm 10''$	II	$1{\cdot}63851 \pm 0{\cdot}00003$
NH_4Br	$57° 25' 0'' \pm 10''$	III	$1{\cdot}71239 \pm 0{\cdot}00003$
NH_4J	$59° 59' 30'' \pm 30''$	III	$1{\cdot}70070 \pm 0{\cdot}0001$

Der von uns für das Chlorid gefundene Wert stimmt mit dem von R. W. Wyckoff[1]) angegebenen ($n = 1{\cdot}639 \pm 0{\cdot}001$) überein, ist aber wesentlich schärfer bestimmt. Beim Ammoniumjodid liegt ein älterer Wert von Topsoe und Christiansen[2]) ($n = 1{\cdot}7030$) vor, der

[1]) Wyckoff, loc. cit. [2]) Zitat aus Landolt-Börnstein.

also um 2·3 Einheiten der dritten Dezimale grösser ist als der von uns ermittelte Wert.

Für NH_4Br und NH_4F lagen bisher überhaupt noch keine Bestimmungen vor.

5. Die Molrefraktionen der untersuchten Salze.

Aus den in Tabelle 5 und 6 angegebenen Dichten und Brechungsindices errechnen sich nun nach der bekannten Formel von H. A. Lorentz und L. Lorenz die Molrefraktionen bezogen auf die D-Linie und 25·00° C.

Zwecks theoretischer Diskussion und insbesondere für den Vergleich mit den Alkalihalogeniden ist auch die Summe der Ionenrefraktionen in Tabelle 8 mit angeführt. Die dafür benutzten Molrefraktionsdaten gasförmiger Ionen der Alkalimetalle und Halogene wurden von Fajans und Joos abgeleitet (I) und auf Grund neuerer Bestimmungen (XI) zum Teil verbessert (vgl. Tabelle 7).

Für $R_{NH_4^+} = 4{\cdot}30$ musste der in wässerigen Lösungen unter Zugrundelegung von $R_{Na^+ aq} = 0{\cdot}200$ (vgl. I) geltende Wert benutzt werden, weil eine Ableitung der Ionenrefraktion des freien NH_4^+ bzw. die Abschätzung seines refraktometrischen Effektes auf Wasser noch nicht durchführbar ist. Ausserdem wird in der Tabelle 8 die Summe der Molrefraktionswerte der neutralen Moleküle NH_3 + Halogenwasserstoff (Einzelwerte vgl. I und Tabelle 7) mit aufgeführt, weil sie einem Zustand der vollständigen Zurückführung des Protons zum Halogenion entspricht. Unter ΔR wird wie bisher die Differenz: Refraktion des Kristalls minus Summe der Ionenrefraktionen verstanden.

Tabelle 7.

$R_{K^+} = 2{\cdot}23$	$R_{F^-} = 2{\cdot}50$	$R_{HF} = 1{\cdot}90$
$R_{Rb^+} = 3{\cdot}97$	$R_{Cl^-} = 9{\cdot}07$	$R_{HCl} = 6{\cdot}67$
$R_{Cs^+} = 6{\cdot}53$	$R_{Br^-} = 12{\cdot}67$	$R_{HBr} = 9{\cdot}14$
$R_{NH_4^+} = 4{\cdot}30$	$R_{J^-} = 19{\cdot}20$ [1]	$R_{HJ} = 3{\cdot}74$
		$R_{HN_3} = 5{\cdot}61$

[1]) Auf Grund neuer Messungen von P. Hölemann und Z. Shibata am KJ.
[2]) Die Mittelung wurde für den Brechungsindex nach der Formel $\bar{n} = \sqrt[3]{n_\omega^2 \cdot n_\varepsilon}$ durchgeführt (näheres über die Zulässigkeit vgl. XVI).

6. Diskussion der Versuchsergebnisse.

Zunächst einmal zeigt die Tabelle 8, wenn man sie der Tabelle 1 in I[1]) gegenüberstellt, dass die ΔR-Werte der Ammoniumhalogenide den gleichen qualitativen Gesetzmässigkeiten unterworfen sind wie

Tabelle 8.

Salz	Experimentelle Molrefraktion des festen Salzes	Summe der Ionen-refraktion	Summe der Refraktionen NH_3 + Halogen-wasserstoff	Differenz $\Delta R = R_{fest} - R_{Ionen}$
NH_4F	$\omega = 7.17$, $\varepsilon = 7.20$ Mittel[2]) 7.18	6.80	7.51	+ 0.38
NH_4Cl	12.59_5	13.37	12.28	− 0.775
NH_4Br	15.79_5	16.97	14.75	− 1.175
NH_4J	22.20	23.50	19.35	− 1.30

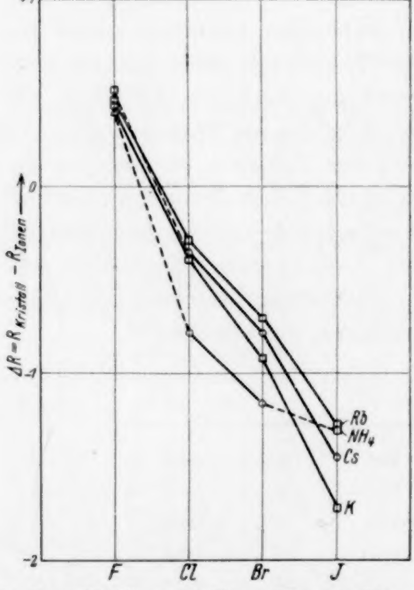


Fig. 2. □ *NaCl*-, ○ *CsCl*-, △ Wurtzit-Gitter.

die entsprechenden ΔR-Werte der Alkalihalogenide. Die Fig. 2, in der neben den Ammoniumhalogeniden gegenüber Fig. 1 in I und 3 in VII nur die Halogenide des *K*, *Rb* und *Cs* berücksichtigt wurden, bringt deutlich zur Darstellung, wie die ΔR-Werte auch der Ammoniumhalogenide mit steigender Grösse und Polarisierbarkeit der Anionen negativer werden. Ein positiver ΔR-Wert ist überhaupt nur beim Fluorid zu finden, entsprechend *KF*, *RbF*, *CsF*. Der positive Gesamteffekt besagt, dass die Refraktionserhöhung, die das leichter deformierbare NH_4^+ ($R_{NH_4^+} = 4.30$) durch das kleine weniger polarisierbare

[1]) Unter ΔR wird dort $R_{Ionen} - R_{Kristall}$ verstanden, ausserdem sind dort für die Berechnung Werte der Ionenrefraktionen verwendet, die dem damaligen Stande der Messergebnisse entsprachen und heute durch die in Tabelle 7 zusammengestellten Werte zu ersetzen sind.

F^- ($R_{F^-} = 2{\cdot}50$) erfährt, grösser ist als die Refraktionsverminderung des letzten durch das NH_4^+. Bei den anderen drei Ammoniumhalogeniden liegen die Verhältnisse umgekehrt, was vollkommen im Sinne der für die Molrefraktionsdaten der Alkalihalogenide gefundenen Gesetzmässigkeiten liegt.

Um nun die in der Einleitung aufgeworfenen Fragen zu beantworten, vergleichen wir quantitativ das refraktometrische Verhalten der Ammoniumhalogenide mit dem der Alkalihalogenide. Wir beschränken uns zunächst auf gleiche Gittertypen, was sich wegen der grösseren Ähnlichkeit der Kationen besser bei den Jodiden des Ammoniums und Rubidiums als bei den Chloriden und Bromiden des Ammoniums und Caesiums durchführen lässt. Auch zeigt Tabelle 9 für diese beiden Salze ungefähr gleiches Molvolum und entsprechend sehr ähnliche Ionenabstände (Unterschied für die beiden Salze 4% bzw. 1·3%).

Die ΔR-Werte (Zeile 1 der Tabelle 9) mit (−1·28) für RbJ und (−1·30) für NH_4J sind als gleich anzusehen, da die Summen der Refraktionswerte gasförmiger Ionen, die aus den Werten in Lösung gewonnen wurden, insbesondere beim NH_4^+ mit einer höchstwahrscheinlich in die zweite Dezimale reichenden Unsicherheit behaftet sind, und auch der experimentelle Molrefraktionswert des kristallisierten RbJ in der zweiten Dezimale nicht mehr gesichert erscheint[1]). Somit ist hier ein auffallender Unterschied des Ammoniumions gegenüber dem Rb^+, wie er sich bei der refraktometrischen Untersuchung der Konzentrationsgänge in Lösung ergeben hatte (vgl. Einleitung), nicht festzustellen, auch kann eine Parallele zu der starken Refraktionserniedrigung bei den rhombischen Salzen NH_4ClO_4 und $(NH_4)_2SO_4$

Tabelle 9.
Vergleich der Ammonium- und Rubidiumhalogenide.

	RbF	NH_4F	$RbCl$	NH_4Cl	$RbBr$	NH_4Br	RbJ	NH_4J
ΔR	+0·47	+0·38	−0·29	−0·78	−0·70	−1·18	−1·28	−1·30
$\frac{M}{d}$	27·93	36·70	43·14	35·03	49·32	40·32	59·71	57·65
Ionenabstand	2·81	2·65	3·289	3·348	3·440	3·509	3·667	3·623
Koordinationszahl der Struktur	6	4	6	8	6	8	6	6

[1]) Vgl. I, S. 7, Anmerkung 1.

(XVI) nicht gezogen werden. Offenbar kommt der Unterschied daher, dass in Lösung infolge einseitiger, durch die Assoziation bedingter Kräfte die Refraktion besonders stark vermindert wird, wohingegen die Verteilung der Kraftfelder in kubischen Kristallen als besonders hochsymmetrisch anzusehen ist. Andererseits können strukturelle Besonderheiten in den genannten niedriger symmetrischen NH_4-Verbindungen von ausschlaggebender Bedeutung sein.

In diesem Zusammenhang empfiehlt es sich, die Ergebnisse der Messungen an dem gegenüber den anderen NH_4-Halogeniden ebenfalls niedriger symmetrischen NH_4F zu diskutieren. Tabelle 8 ergibt für den ausserordentlichen Strahl, bei dem der elektrische Vektor des Lichtes parallel mit der optischen Achse und auch dementsprechend parallel mit der kristallographischen c-Richtung liegt, einen etwas grösseren Molrefraktionswert als für den ordentlichen Strahl. Das bedeutet aber, dass in dieser Richtung die Einwirkung der Ionen aufeinander im Sinne einer etwas stärkeren Refraktionserhöhung als in der dazu senkrechten Richtung vor sich geht. Machen wir uns die Resultate der in XVI eingehend durchgeführten Diskussion über die Auswertung der Molrefraktionswerte anisotroper Kristalle zu eigen, so ist unser experimentelles Ergebnis sehr gut verträglich mit der GOLDSCHMIDTschen Vorstellung, dass in Richtung der c-Achse der Bindungscharakter sich mehr dem Typus $NH_3 + HF$ nähern mag als in der dazu senkrechten kristallographischen Richtung, ist doch, wie aus Tabelle 8 ersichtlich, die Summe $R_{NH_3} + R_{HF} = 7{\cdot}51$ grösser als die Summe $R_{NH_4^+} + R_{F^-} = 6{\cdot}80$, während der Wert für das Salz dazwischen liegt.

Allerdings können rein strukturelle Verhältnisse die Grösse der optischen Anisotropie in schwer zu übersehender Weise auch noch beeinflussen. Doch könnte man aus dem refraktometrischen Befund schon wegen der Kleinheit des Effektes keinesfalls den Schluss auf eine sehr weitgehende Überführung des Protons zum F^- ziehen, was sich auch aus folgendem ergibt.

Wir haben nämlich in dem Vergleich der Refraktionsdaten von Eis, Wasser und Wasserdampf, denen nach neueren Bestimmungen von P. HÖLEMANN[1]) am Wasserdampf und unter Benutzung der PULFRICHschen Messungen[2]) der Brechungsindices des Eises die nachstehenden Werte zukommen: 3·78, 3·71 und 3·78, eine Möglichkeit, abzuschätzen,

[1]) Im hiesigen Laboratorium. [2]) C. PULFRICH, Wied. Ann. **34**, 336. 1888.

um welchen Betrag sich die Molrefraktion einer kondensierten Molekülverbindung bei der Verdampfung ändert. Dieser Betrag ist im Falle des Wassers so klein, dass er sich in der ersten Dezimale noch nicht bemerkbar macht. Wollten wir das kristallisierte NH_4F auch als eine Molekülverbindung ansehen, so würde die Änderung von 0·33 zwischen R_{Krist} und $R_{NH_3}+R_{HF}$, welche die Molrefraktion beim Sublimieren des Salzes erleidet, übermässig gross erscheinen. Danach wird man auf Grund refraktometrischer Daten eine Verschiebung des einen Protons im kristallisierten NH_4F bis zur Bildung der Verbindung $NH_3 \cdot HF$ nicht annehmen dürfen.

Interessant ist weiterhin die Frage, ob auch in den anderen Ammoniumhalogeniden wenigstens die Andeutung einer Protonenverschiebung aus den Refraktionsdaten folgt.

Sollte dies z. B. im kristallisierten Ammoniumjodid ebenfalls in mehr oder weniger starkem Masse stattfinden, so könnte es sich refraktometrisch wohl derart bemerkbar machen, dass die Refraktion des Salzes zwischen die Refraktionssummen von NH_3+HJ und $NH_4^+ + J^-$ fiele. Ein zwingender Grund, daraus, dass die Refraktion der Salze, wie es aus Tabelle 8 zu ersehen ist, zwischen den genannten Refraktionssummen liegt, den Schluss zu ziehen, dass eine Protonenverschiebung nach dem Halogenion stattgefunden hat, ist nicht gegeben[1]). Denn man beobachtet, dass bei einem Zusammentreten zweier sich gegenseitig anziehender und deformierender geladener Atomrümpfe auch ohne jede Kernverschiebung experimentelle Refraktionswerte auftreten, die zwischen der Summe der Ionenrefraktionen und

Tabelle 10.

Kombination von Neutralgebilden und Ionen sowie kristallisierte Verbindung der letzteren	Refraktionswert	Differenzen der Refraktionswerte
$Kr + HF$	8·27	1·53
RbF	6·74	0·45
$Rb^+ + F^-$	6·29	
$Kr + HJ$	20·11	1·6
RbJ	21·71	1·3
$Rb^+ + J^-$	23·0	

[1]) Beim NH_4F haben wir ja nur in der Anisotropie einen Hinweis auf die Möglichkeit eines Übergangstypus der chemischen Bindung erblickt.

der Summe der Refraktionen hypothetischer Neutralgebilde liegen, welche man sich durch Überführung eines Protons aus dem Kern des positiven Ions in die Hülle des negativen entstanden denken kann. Die vorstehende Tabelle 10 erläutert dies zahlenmässig.

Solcher Beispiele lassen sich noch mehr angeben. Es kommt auch vor, dass sich die existierende kristallisierte Verbindung nicht zwischen solche Kombinationen einordnen lässt. Entscheidend für die Stellung des Refraktionswertes der kristallisierenden Verbindung im Vergleich zu diesen Refraktionssummen ist stets die Frage, ob der Übergang vom Edelgas zum Kation bzw. der Übergang vom Anion zum Halogenwasserstoff sich in den Refraktionswerten stärker auswirkt.

Schliesslich ist der Einfluss der Gitterstruktur auf die refraktometrischen Effekte zu besprechen. Der Übergang vom $NaCl$-Gitter zum $CsCl$-Gitter äussert sich bei den Alkalihalogeniden darin, dass $CsCl$, $CsBr$, CsJ nicht, wie man nach dem Verhalten aller anderen Alkalihalogenide erwarten sollte, positivere ΔR-Werte aufweisen als die Halogenide des kleineren, also stärker deformierenden Rb^+, sondern merklich negativere Werte. Das ist aus Fig. 2 sofort zu entnehmen. Es erscheint also der refraktometrische Gesamteffekt in den $CsCl$-Strukturen gegenüber den im Steinsalzgitter kristallisierenden Rb-Salzen verstärkt. Ganz Entsprechendes zeigen die im $CsCl$-Gitter kristallisierenden NH_4-Salze (Fig. 2). Die ΔR-Werte der Rb^+- und NH_4^+-Jodide stimmen noch praktisch überein; mit dem Übergang zum anderen Gittertyp werden sie beim NH_4Br und NH_4Cl sehr viel negativer als bei den entsprechenden Rb-Salzen, ja sogar als bei den K-Salzen, dabei sind die Ionenabstände des NH_4-Chlorids und -Bromids (vgl. Tabelle 9) grösser als die der entsprechenden Rb-Salze. Der absolut grössere refraktometrische Gesamteffekt bei den betreffenden NH_4-Salzen kann daher nur auf die höhere Koordinationszahl zurückzuführen sein, mit der übrigens auch zusammenhängt, dass trotz kleinerer Ionenabstände die Molvolumina bei den betreffenden Rb-Salzen erheblich grösser sind. Die im $CsCl$-Gitter kristallisierenden NH_4-Salze bestätigen also den früheren Befund, dass die Erhöhung der Koordinationszahl den refraktometrischen Gesamteffekt verstärkt. In der graphischen Darstellung Fig. 2 kommt dies ganz besonders deutlich zum Ausdruck, indem die Linienzüge zwischen dem Chlorid und Bromid bei NH_4^+ und Cs^+ parallel laufen, um sich aber da zu überschneiden, wo bei den NH_4- bzw. Cs-Salzen der Übergang zur anderen Struktur erfolgt (angedeutet durch unterbrochene Linienführung). Ein mehr quantitativer

Vergleich der NH_4- und *Cs*-Salze etwa mittels der von K. FAJANS angegebenen Beziehung (vgl. [1] in IV) zwischen ΔR und dem Ionenabstand ist wohl besser zu verschieben, bis die experimentellen Daten des *CsBr*, *CsJ*, *RbBr*, *RbJ* genauer nachgeprüft sind. Auch beim Vergleich des *RbF* mit dem NH_4F (Wurtzitgitter, Koord.-Z. 4) ist aus Tabelle 9 zu entnehmen, dass mit Vergrösserung der Koordinationszahl bei entsprechender Verkleinerung des Molvolums trotz Vergrösserung der Ionenabstände der in diesem Falle positive refraktometrische Gesamteffekt grösser wird.

Zusammenfassung.

Es werden die Dichten und Brechungsindices der vier bei Zimmertemperatur stabilen Modifikationen der Ammoniumhalogenide bestimmt und daraus die Molrefraktionswerte dieser Salze berechnet.

Der Vergleich mit den Alkalihalogeniden zeigt, dass die Werte für $R_{\text{Kristall}} - (R_{\text{Kation}} + R_{\text{Anion}})$ im wesentlichen den gleichen Gesetzmässigkeiten unterworfen sind wie die entsprechenden Werte der Alkalihalogenide.

Die refraktometrischen Daten geben keine eindeutigen Anhaltspunkte für die Annahme, dass bei dem NH_4-Chlorid, -Bromid und -Jodid eine Verschiebung der Protonen des NH_4^+ in Richtung nach dem Halogenion stattfindet, beim NH_4F lassen sie sich im Sinne von V. M. GOLDSCHMIDT mit der Vorstellung einer einseitigen aber nicht bis zur Bildung eines Molekülgitters führenden Verschiebung eines Protons zum F^- in Einklang bringen.

Bei Übergang des Gittertyps zu höherer Koordinationszahl kommt ähnlich wie bei den *Cs*-Salzen auch für die NH_4-Halogenide die Verstärkung des refraktometrischen Gesamteffektes klar zum Ausdruck.

Wir danken Herrn Prof. Dr. K. FAJANS für die freundliche Anteilnahme an dieser Untersuchung und die Anregungen, die er uns bei der Diskussion der Versuchsresultate gegeben hat. Der eine von uns (H. K. CAMERON) erlaubt sich, dem „Salters Institute of Industrial Chemistry" für die Gewährung eines Stipendiums (Fellowship) während der Zeit dieser Arbeit ganz ergebenst zu danken.

München, Chem. Lab. d. Bayer. Akad. d. Wiss., Physikal.-chem. Abteilung.

September 1930.

Röntgenhistologische Untersuchungen. I.

Texturbestimmung an Ramie-Einzelfasern mit Hilfe der Röntgen-Mikromethode.

Von

K. Eckling und O. Kratky.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Faserstoffchemie Berlin-Dahlem.)

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 4. 10. 30.)

Die bisherige Röntgenanalyse fordert makroskopische Objekte und das erhaltene Beugungsbild stellt einen vom ganzen Objekt herrührenden Summeneffekt dar. Im Gegensatz dazu können mit Hilfe der Röntgenmikromethode biologische Strukturelemente (Einzelzellen) auch von mikroskopischer Kleinheit einzeln aufgenommen werden.

Die ersten histologischen Untersuchungen dieser Art wurden an Ramieeinzelzellen zur Bestimmung der Textur vorgenommen. Es wurden schmale Zonen des Querschnitts durchleuchtet und das gewöhnliche Faserdiagramm konnte dabei stets erhalten werden. Daraus ergibt sich, dass eine höhere Ordnung als die Fasertextur (etwa zusätzliche radiale oder konzentrische Anordnung) in ausgeprägter Form zumindestens nicht vorhanden ist.

Die Untersuchung biologischer Strukturfragen war bis vor einem Jahrzehnt die Domäne des gewöhnlichen und des Polarisationsmikroskops. Dann setzt die Röntgenanalyse ein. Sie vermag bis zu den Dimensionen der Atome vorzudringen, forderte jedoch bisher makroskopische Objekte. Da das erhaltene Röntgenbild einen vom ganzen Objekt herrührenden Summeneffekt darstellt, ist klar, dass der Aufbau des mikroskopischen Strukturelementes auf diese Weise nicht geklärt werden kann. Die von dem einen von uns entwickelte Röntgenmethode zur Untersuchung mikroskopischer Kristalle[1]) gibt ein Verfahren in die Hand, diese Einschränkung zu durchbrechen und in der Erkenntnis biologischer Strukturfragen einen Schritt vorwärts zu tun.

Im folgenden wird über die ersten derartigen Untersuchungen, und zwar an Einzelzellen, nämlich Ramie-Einzelfasern, berichtet. Es wurden zunächst unbearbeitete Fasern[2]) zur Bestimmung der Wachstumstextur untersucht.

---

[1]) O. Kratky, Z. Krist. **73**, 567. 1930; ferner O. Kratky, Z. Krist. im Druck.
[2]) Über beobachtete Orientierungseffekte an gewalzten Fasern wird demnächst berichtet.

Vor einigen Jahren hat schon A. L. PATTERSON in einer unveröffentlichten Arbeit aus unserem Institut betreffs der Morphologie der Einzelfasern folgende Fragen überlegt:

1. Zeigt die Einzelfaser (z. B. Ramie) bereits die statistische axiale Symmetrie wie ein Bündel von Einzelfasern?

2. Ist — Obiges als zutreffend vorausgesetzt — die Textur homogen oder inhomogen, d. h. zeigt ein kleiner Teil der Faser (der allerdings im Vergleich zum Einzelkristallit gross sein muss) ebenfalls stets axiale Symmetrie oder nicht? Man könnte im letzteren Fall vielleicht an eine radiale oder konzentrische Anordnung in der Ebene normal zum Röntgenstrahl denken.

In ihrem Buch über die hochmolekularen Naturstoffe schlagen K. H. MEYER und H. MARK[1]) eine Makrountersuchung mit extrem weichen Röntgenstrahlen zur Prüfung der von A. L. PATTERSON formulierten Fragen vor.

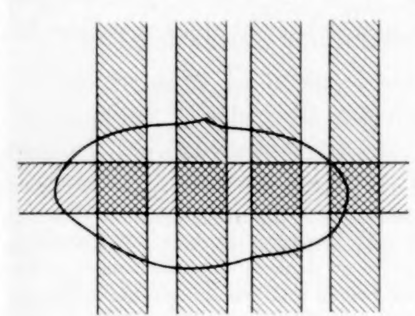


Fig. 1. Durchleuchtungsrichtungen bei den Aufnahmen. Die geschlossene Linie begrenzt den Querschnitt einer Ramiefaser. Die schraffierten Bänder stellen die Primärstrahlenbündel bei den fünf Durchleuchtungen dar. Vergrösserung 1 : 700.

Bei der von uns in Angriff genommenen Mikrountersuchung fand die anderen Orts ausführlich beschriebene Mikrokamera Verwendung, lediglich der Konvergenzbereich wurde auf etwa 3° eingeengt[2]).

Die Versuche bestanden in einer Durchleuchtung der Ramieeinzelfäden senkrecht zur Achse, jedoch mit einem so schmalen Röntgenstrahlenbündel, dass sich immer nur ein Teil des Faserquerschnittes im Primärlicht befand. Fig. 1 zeigt die Anordnung bei fünf Aufnahmen, welche an ein und derselben Ramiefaser hergestellt wurden. Alle erhaltenen Diagramme (Fig. 2) waren untereinander sowie mit dem gewöhnlichen Faserdiagramm der Cellulose identisch.

[1]) K. H. MEYER und H. MARK, Der Aufbau der hochpolymeren organischen Naturstoffe. Akademische Verlagsgesellschaft. Leipzig 1930, S. 116. [2]) Dadurch fallen verschiedene Schwierigkeiten weg, die gerade durch die Konvergenz des Primärstrahles entstanden sind.

Wenn auch die beschriebenen Versuche noch nicht volle Beweiskraft haben, so wird durch sie doch das Vorliegen einer ausgeprägten radialen oder konzentrischen Textur, auch einer solchen mit exzentrisch

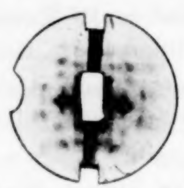
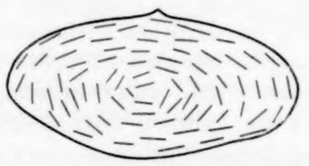


Fig. 2. Mikroaufnahme der Ramiefaser. Die bei Durchleuchtung nach Fig. 1 erhaltenen Diagramme zeigten alle, soweit blosse Schätzung ausreicht, die gleichen Intensitätsverhältnisse wie das oben abgebildete. Vergrösserung 1 : 2.

liegendem Kern sehr unwahrscheinlich gemacht. Man durchblickt die Verhältnisse leicht an Hand der Fig. 3, wo eine radiale bzw. konzentrische Textur angedeutet wurde. Es lässt sich leicht ablesen, welche der



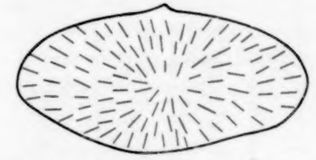


Fig. 3. Querschnitt einer Ramiefaser mit konzentrischer bzw. radialer Textur. Die Anordnung der Kristallite ist so zu denken, dass die längste Achse normal zur Papierebene steht und eine der beiden anderen Achsen die durch die Striche gekennzeichnete Richtung hat.

Aufnahmen identische Diagramme liefern müssten und welche verschiedene. Der negative Befund ist also nur so zu deuten, dass entweder

1. die Textur vollkommen homogen oder

2. sehr komplex ist (vielleicht mehrere Schichten mit verschiedener Textur) oder

3. eine radiale, konzentrische, oder sonst welche Anordnung mit so grossen Streuungen realisiert ist, dass keine merklichen Röntgeneffekte auftreten.

Die Versuche werden fortgesetzt.

Wir möchten am Schlusse Herrn Prof. Dr. R. O. Herzog für sein grosses Interesse an diesen Untersuchungen unseren ergebensten Dank aussprechen, ebenso der Gemeinschaft zur Erhaltung und Förderung der Forschung für Bewilligung der Geldmittel, durch welche diese Arbeit ermöglicht wurde.

Zur röntgenographischen Strukturerforschung des Gelatinemicells.

Von

K. Herrmann, O. Gerngross und W. Abitz.

(Mit 6 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 24. 9. 30.)

Übersicht über die bisherigen röntgenographischen Untersuchungen an Gelatine — das Röntgenbild der ungedehnten, lufttrockenen Gelatine — das Mischmicell — Quellung und Dehnung der Gelatine im Röntgenbilde — theoretische Deutung und Aufstellung eines Strukturbildes des Gelatinemicells — Übereinstimmung des entworfenen Strukturbildes mit den Ergebnissen anderer Forscher.

I. Die bisherigen röntgenographischen Ergebnisse der Strukturanalyse hochmolekularer Substanzen, insbesondere der Gelatine.

Die Struktur der hochmolekularen Naturstoffe bildet seit langem ein wichtiges Problem der organischen wie auch der physikalischen Chemie. Die Schwierigkeit in der Behandlung dieser Frage hat vorwiegend experimentelle Ursachen, und es ist bekannt, dass neuerdings andere, insbesondere physikalische Forschungsmethoden in den Kreis der Untersuchungen hineingezogen werden.

In diesem Zusammenhange spielt die röntgenographische Methode eine wichtige Rolle. Besonders sind es die Arbeiten von K. H. Meyer und H. Mark[1]), die eine Erwähnung erfordern, denn sie vermitteln uns einen weitgehenden Einblick in die Struktur derartiger hochmolekularer Substanzen.

Die genannten Autoren legen durch röntgenographische Analyse von Cellulose, Kautschuk, Chitin und Seidenfibroin für diese Substanzen Strukturmodelle nahe, welche wohl eine allgemeinere Gültigkeit für Stoffe haben dürften, für die aus chemischen Gründen eine ähnliche Anordnung gegeben scheint. Nach K. H. Meyer und H. Mark sind die Micelle dieser Substanzen kristallartig gebaut, jedoch so, dass die Kräfte, vermöge deren die Bausteine der Kristallite zusammengehalten werden, sich in den verschiedenen Richtungen wesentlich unterscheiden. In der einen Richtung bilden die Bausteine

[1]) K. H. Meyer, Z. angew. Ch. **41**, 935. 1928. K. H. Meyer und H. Mark, Ber. Dtsch. chem. Ges. **61**, 593, 1932, 1936, 1939. 1928. K. H. Meyer und H. Mark, Der Aufbau der hochpolymeren organischen Naturstoffe. Leipzig 1930.

Ketten, wobei die einzelnen Kettenglieder durch Hauptvalenzen miteinander verbunden sind. Diese Glieder der Kette sind im Falle der Cellulose Hexosereste, beim Kautschuk Isopren, beim Chitin Acetylglukosamin und beim Seidenfibroin Aminosäuren. In der anderen Richtung, senkrecht zur Richtung der Hauptvalenzketten, herrschen Kräfte anderer Natur und Grösse, die man, ohne den Begriff näher zu umreissen, als Nebenvalenzen bezeichnet, wobei etwa an Kohäsions- oder VAN DER WAALSsche, kristallbildende Kräfte gedacht werden mag. Die Arbeit, die beim Zerlegen derartig strukturierter Stoffe in die einzelnen Bausteine, hier Kettenglieder, geleistet werden muss, ist also von ungleich anderer Grössenordnung, als sie z. B. beim Lösen eines gewöhnlichen Kristalls erforderlich ist, bei dessen Aufbau im allgemeinen derartige Kräfte nicht wirksam sind.

Soweit von chemischer Seite die Erforschung der Gelatine in Angriff genommen ist, hat sich als Resultat der besonders von E. FISCHER[1]) angestellten Untersuchungen über die Eiweissstoffe ergeben, dass auch hier kettenförmige Gebilde vorliegen. Die Kettenglieder sind in diesem Falle eine grössere Anzahl verschiedenartiger Aminosäuren. Es liegt also nahe, die über Gelatine bereits vorliegenden röntgenographischen Untersuchungen im Hinblick auf die Arbeiten von K. H. MEYER und H. MARK zu prüfen und weiterzuführen.

Es mag hier gleich gesagt sein, dass das Bild, welches wir gewonnen haben, sich mit einigen Modifikationen dem geschilderten Gesamtbilde hochmolekularer Stoffe gut einordnet. An Hand dieses Bildes werden wir dann den Versuch unternehmen, die hervorstechendsten physikalisch-chemischen Beobachtungen an der Gelatine zu deuten, was, wie wir glauben sagen zu können, geglückt ist.

Die ersten Röntgenaufnahmen von Gelatine verdanken wir P. SCHERRER[2]). Er findet allerdings keine Kristallinterferenzen, sondern nur zwei unscharfe Ringe und glaubt deshalb, in der Gelatine „ein Gemisch zweier amorpher Stoffe“ annehmen zu müssen.

Eingehendere Untersuchungen von J. R. KATZ und O. GERNGROSS indes[3]) lassen ein komplizierteres Röntgenbild erkennen. Die genannten Autoren stellen als erste typische Kristallinterferenzen fest.

---

[1]) E. FISCHER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**, 530. 1906. [2]) P. SCHERRER, in ZSIGMONDYS Lehrbuch der Kolloidchemie III, S. 408, Leipzig 1920. [3]) J. R. KATZ und O. GERNGROSS, Naturw. **13**, 900. 1925. O. GERNGROSS und J. R. KATZ, Koll. Z. **39**, 181. 1926.

O. GERNGROSS schloss auf Grund der Vorstellung[1]) über den nahen Zusammenhang zwischen Glutin (Gelatine) und Kollagen (tierische Haut und Sehne), dass bei der Dehnung des Glutins sich ein Röntgenbild, ein Faserdiagramm ergeben würde, welches dem des faserigen Kollagens, wie es z. B. in der Sehne vorliegt, entsprechen würde. Der Versuch hat diese Voraussage vollkommen bestätigt und die Ansicht O. GERNGROSS' gestützt, dass die Verwandlung von Kollagen in Gelatine nicht konstitutiv-chemisch im Sinne der klassischen organischen Chemie, sondern vorwiegend dispersoid-chemischer Natur ist, etwas, was auch durch unsere Überlegung durchaus gestützt werden kann.

In neuerer Zeit erschienen noch zwei weitere röntgenographische Arbeiten auf diesem Gebiete. P. KRISHNAMURTI[2]) untersucht Lösungen von Gelatine und errechnet aus seinen Röntgenbildern das „Molekulargewicht".

J. J. TRILLAT[3]) folgert aus seinen Röntgenaufnahmen im wesentlichen, dass in der Gelatine eine stark polymere in einer weniger polymerisierten Phase enthalten sei.

II. Röntgenographische Untersuchungen über die Struktur des Gelatinegels.

1. Ungedehnte, lufttrockene Gelatine.

Röntgenaufnahmen von normaler lufttrockener Gelatine sind, wie eben geschildert, schon öfters gemacht worden. Wir wiederholten diese Aufnahmen zum Zwecke einer Nachprüfung und konnten dabei einige nicht unwesentliche Verbesserungen erzielen. Ausser den bisher bekannten Interferenzen gelang es uns, noch zwei weitere, gegenüber einem amorphen Ring schärfere Interferenzen zu finden, die in der folgenden Tabelle mit I_1 und S bezeichnet werden.

Als Röntgenquelle diente ein geschlossenes Elektronenrohr, welches eine Kupferantikathode enthielt. Teilweise wurde auch die offene Metallelektronenröhre von OTT verwendet, die sich infolge ihrer guten Intensität besonders bei monochromatischen Aufnahmen bewährte.

Um die störende β-Strahlung des Kupfers auszublenden, wurde der Primärstrahl durch eine Nickelfolie gefiltert.

---

[1]) O. GERNGROSS und H. BRECHT, Mitt. Materialprüfungsamt Berlin-Dahlem 1922, S. 253. O. GERNGROSS, Collegium **1922**, 262. Koll. Z. **33**, 254. 1923.
[2]) P. KRISHNAMURTI, Indian J. Phys. **3**, 307. 1929. [3]) J. J. TRILLAT, C. r. **190**, 265. 1930.

Die Aufnahmen wurden zu einem kleinen Teile in einer gewöhnlichen zylindrischen Debye-Scherrer-Kamera (Durchmesser 73·5 mm) angefertigt, grösstenteils aber in einer offenen Kamera mit ebener Platte von 9×12 cm Grösse. Der offene Bau der Kamera gab uns die Möglichkeit, die Präparate, welche auf ein einfaches Aufsatzstück auf das hintere Ende der Blende aufgeklebt wurden, leicht auswechseln zu können. Diese Massnahme erwies sich besonders bei Aufnahmen gequollener Gelatine als nötig, denn diese Präparate verlieren an der Luft in kurzer Zeit merklich an Gewicht.

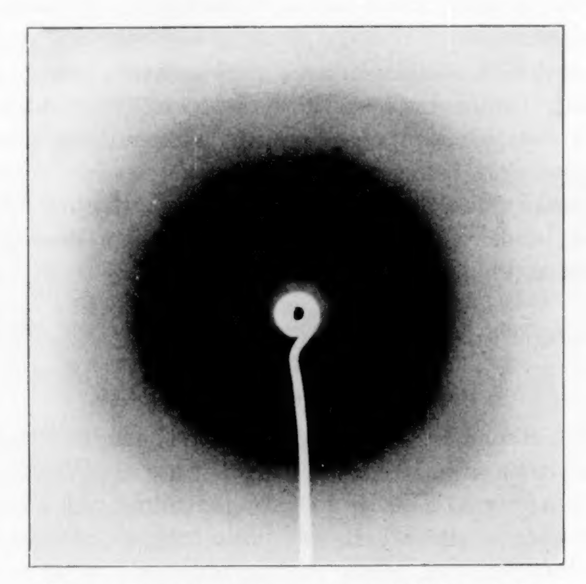


Fig. 1. Ungedehnte, lufttrockene Gelatine CuK_α.

Weiterhin wies unsere Kamera eine Dehnungsvorrichtung auf, mit Hilfe deren es gelang, Aufnahmen gedehnter, gequollener Glyceringelatine und ähnlicher Präparate anzufertigen.

Als Aufnahmematerial gelangten Agfa-Röntgenplatten 9×12 cm und der doppelseitig begossene Agfa-Lauefilm zur Verwendung, welcher, in 9×12 cm grosse Stücke geschnitten, in eine normale Kassette gelegt wurde.

Die Kamera wurde mit Steinsalz geeicht. Der Abstand Platte—Objekt betrug 48·2 mm. Die Dicke der Präparate war stets kleiner als 1·5 mm.

Die Unschärfe und Verwaschenheit einiger Interferenzen liess es wünschenswert erscheinen, die Aufnahmen photometrisch zu vermessen. Die Photometrierung der Originalplatten geschah in einem Densographen von Zeiss-Ikon, Dresden, welcher für unsere Zwecke genügend genau war.

Das Röntgenbild der ungedehnten Gelatine weist insgesamt sechs Ringe auf (vgl. Fig. 1), die der Übersichtlichkeit halber von innen nach aussen mit den Buchstaben[1]) I_1, I_2, S, F_1, K und F_2 bezeichnet seien. Die Werte der Ausmessung finden wir in Tabelle 1.

Tabelle 1. Ungedehnte, lufttrockene Gelatine. CuK_α.

Bezeichnung der Ringe	Ablenkungswinkel	d_{BRAGG} in Å (bei $n=1$)	Bemerkungen
I_1	3° 49·6′	23·0	nur bei Chromaufnahmen beobachtet
I_2	7° 48·6′	11·3	
S	11° 46·0′	7·5	
K	31° 53·4′	2·8	
F_1	20° 36·6′	4·3	
F_2	41° 53·0′	2·1	

Die Interferenz I_1 ist auf der Reproduktion nicht mehr sichtbar, sondern bereits im Durchstosspunkt verschwunden. Wir fanden den Ring bei Ausblendung des Primärstrahls und unter Verwendung von Chromstrahlung. Auch F_2 ist auf dem Bilde nicht mehr zu sehen, weil diese Interferenz nicht mehr von der 9×12 cm-Platte erfasst wird. Diesen Ring erhielten wir mit *Cu*-Strahlung bei Verwendung der normalen DEBYE-SCHERRER-Kamera.

Der von uns neu gefundene Ring S zeigte sich erst nach sehr langer Exposition, wohl auch der Grund, weshalb er bisher übersehen wurde.

I_1, I_2, S und K haben bereits äusserlich den Charakter einer kristallinen Interferenz, der sich darin ausdrückt, dass der Intensitätsabfall auf beiden Seiten des Ringes ein ungleich schärferer ist als

[1]) Die Bezeichnung der Ringe ist willkürlich und entstand während der Arbeit, um eine leichtere Diskussion zu ermöglichen. So bedeutet F „Flüssigkeitsring", K „kristalliner" Ring, S nannten wir den Ring, weil er bei der Dehnung in vier Schichtlinienpunkte aufspaltet, und I endlich deutet darauf hin, dass diese Ringe innen liegen, in der Nähe des Primärstrahles.

bei einem Flüssigkeitshalo[1]). Allerdings sind diese Ringe wesentlich breiter, als sie bei gut ausgebildeten Kristallgittern gefunden werden, gleiche Präparatdicke, gleichen Blendendurchmesser usw. vorausgesetzt. Solche Verbreiterungen kristalliner Interferenzen können sowohl durch Kleinheit der Kristallite, als auch durch Störungen des Gitters, also „Welligkeit" der Gitterebenen und Gittergeraden, verursacht sein. Dass wir bei der Deutung der Breite unserer Ringe die zweite Ursache annehmen, wird aus den folgenden Abschnitten hervorgehen.

Wesentlich anders verhalten sich die beiden F-Halos. Sie sind völlig unscharf begrenzt und haben durchaus den Charakter von Flüssigkeitsinterferenzen. Der Halo F_1 ist stark, während F_2 sehr schwach ist. Der Sinus des „Glanzwinkels" von F_2 beträgt 0·3574; berechnet man aus $d_{F_1} = 4{\cdot}3$ (siehe Tabelle 1) mit Hilfe der bekannten Braggschen Gleichung $n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin\frac{\vartheta}{2}$ die Lage der zweiten Ordnung von F_1, also $\sin\frac{\vartheta}{2} = \frac{n \cdot \lambda}{2d} = \frac{2 \cdot 1{\cdot}537}{2 \cdot 4{\cdot}3} = 0{\cdot}3577$, so ergibt sich eine deutliche Übereinstimmung der berechneten Lage dieser zweiten Ordnung mit der Lage von F_2. Unterstützt durch das Intensitätsverhältnis können wir den Schluss ziehen, dass F_2 die zweite Ordnung von F_1 darstellt. Flüssigkeitsinterferenzen höherer Ordnung sind schon beobachtet worden, z. B. von Prins[2]) bei Quecksilber.

Wir müssen hier sogleich Stellung nehmen gegen eine Vermutung, welche etwa bezüglich des Ursprungs der F-Halos auftauchen könnte. Bekanntlich ist lufttrockene Gelatine nicht völlig frei von Wasser, sondern enthält davon noch etwa 15%[3]). Dass die F-Halos nicht von Wasser herrühren können, geht aus ihrer Lage hervor. Der Abbeugungswinkel ϑ liegt bei Cu-Strahlung für Wasser bei etwa 27°[4]), während der entsprechende Winkel der Gelatine 20° 36·6′ für F_1 und 41° 53·0′ für F_2 beträgt. Unser Halo muss also von einem anderen „Bestandteil" der Gelatine herrühren.

Auf Grund dieses Befundes werden wir also zu dem Schluss geführt, dass in unserer Substanz zwei „Bestandteile" vorhanden sind,

[1]) Der Ausdruck „Halo" für einen verwaschenen, „amorphen" Ring hat sich in der englischen und französischen Literatur eingebürgert. Auch wir wollen diese Bezeichnung verwenden, da sie den Charakter solcher Ringe sehr gut wiedergibt und den Unterschied gegenüber den scharfen kristallinen Interferenzen klarmacht. [2]) J. H. Prins, Physica **6**, 215. 1924. [3]) O. Gerngross, Z. angew. Ch. **42**, 968. 1929. [4]) Drucker, Physikal. Z. **29**, 273. 1928.

von denen der eine in kristalliner (dreidimensional geordneter) Anordnung, der andere in amorpher (ganz oder teilweise statistisch ungeordneter) Anordnung vorliegt.

Um zur Deutung des „kristallinen" wie des „amorphen" „Bestandteils" der Gelatine zu gelangen, müssen wir die chemische Erforschung der Eiweissstoffe heranziehen, welche vor allem, wie eingangs erwähnt, von E. FISCHER[1]) gefördert wurde. Aus seinen Arbeiten ergibt sich für diese Eiweisstoffe ein langer Bau der säureamidartig zu Polypeptiden verknüpften Aminosäuren. Die gegenseitige Bindung der Aminosäuren kommt dadurch zustande, dass sich die Aminogruppe eines Aminosäuremoleküls mit dem Carboxyl einer anderen Aminosäure unter Wasseraustritt vereinigt. Diese amidartige Verknüpfung (Peptidbindung) kann sich auf beliebig viele solcher Bausteine ausdehnen, ist also nicht auf zwei Aminosäuren beschränkt. Wir erhalten demnach folgendes Schema einer Polypeptidkette:

$$H_2N \,.\, CH_2 \,.\, CO \,.\, NH \,.\, CH_2 \,.\, CO \,.\, NH \,.\, CH_2 \,.\, CO \,.\, NH \,.\, CH_2 . COOH.$$

In Verbindung des oben geschilderten röntgenographischen Befundes an lufttrockener Gelatine einerseits mit den Tatsachen der chemischen Forschung andererseits haben wir ein Bild vom Bau des Gelatinemicells entwickelt, welches wir hier zunächst schildern und begründen und weiterhin durch unsere Versuche an gequollener und gedehnter Gelatine stützen werden.

Der „kristalline" „Bestandteil" der Gelatinemicelle besteht, ganz analog den von K. H. MEYER und H. MARK für Cellulose, Kautschuk, Chitin und Seidenfibroin bewiesenen Strukturmodellen aus Ketten, deren Glieder hauptvalenzmässig aneinander gebunden sind. Die Glieder dieser Kette sind in unserem Falle Aminosäurereste. Der Unterschied gegenüber den Ketten von Kautschuk und Cellulose besteht darin, dass dort ein einheitliches Kettenglied isolierbar ist, während der Abbau der Gelatine etwa 16 Aminosäuren ergibt[2]). Diese Vielzahl der Bauelemente zwingt uns zu der Annahme, dass die Glieder unserer Ketten nicht unter sich identisch, sondern höchstens ähnlich (chemisch-analog) sind. In der Aneinanderkettung solcher verschiedenartiger, aber ähnlicher Glieder besteht demnach das Wesen einer solchen Polypeptidkette. Wenn von chemischer Seite eine weitgehende Ähnlichkeit oder sogar gewisse Übereinstimmung der Glieder

---

[1]) Siehe S. 372, Anmerkung 1, E. FISCHER, loc. cit. [2]) DAKIN, J. biol. Chem. **44**, 524. 1920.

bzw. der Ketten untereinander verlangt wird, so ist diese Forderung durchaus im Rahmen unseres Bildes erfüllbar. In den Querdimensionen der Micelle sind diese Ketten nebenvalenzmässig aneinander gelagert.

Es ist ohne weiteres einzusehen, dass ein derartiger „Kristall" keine präzise ausgebildeten Gitterebenen und Gittergeraden besitzen kann. Das Gitter ist vielmehr hochgradig gestört. Dies erklärt die von uns eingangs beschriebene starke Verbreiterung der „kristallinen" Interferenzen. Wir bemerken gleich hier, dass wir uns mit dieser Erklärung der Möglichkeit begeben, aus der Verbreiterung der Ringe mit Hilfe der von SCHERRER[1]) und von v. LAUE[2]) abgeleiteten Formeln auf die Grösse der Micelle schliessen zu können.

Eine solche Erscheinung, dass nämlich erhebliche Bestandteile des Kristalls durch andersartige Gruppen ersetzt werden können, ist bereits mehrfach beobachtet worden[3]). Wir erwähnen, dass für diese Erscheinung, welche bei Silicaten und ähnlichen Stoffen öfters gefunden ist, die Bezeichnung „Massenisomorphismus"[4]) angewendet wird in Parallele zur „isomorphen Substitution" von Atomen in Mischkristallen. Wir glauben demnach von dem Vorwurf frei zu sein, eine ad hoc gemachte Hypothese zu verwenden, zumal da uns der chemische Befund allein zu einer derartigen Vorstellung führen würde.

Bezüglich des zweiten, „amorphen" „Bestandteiles" könnte man die Annahme vertreten, dass die zu dem Halo Anlass gebende Substanz zu eigenen Micellen zusammengeschlossen sei. Diese Auffassung erscheint uns jedoch nicht angängig, sondern wir glauben vielmehr, unser Bild in der Weise vervollständigen zu müssen, dass wir annehmen, unser Kristallit, der ohnedies, wie geschildert, schon schlecht ausgebildet ist, werde an seinem Ende noch schlechter, und zwar derart, dass der seitliche Zusammenhalt der Kettenglieder an beiden Enden der Ketten nicht mehr vorhanden ist. Die letzten Glieder der Ketten (von variabler Länge) liegen wirr durcheinander, wobei zwar noch eine gewisse Aneinanderlagerung der fransenartigen Kettenglieder möglich, jedoch kein seitlicher Zusammenhalt im Sinne einer kristallinen Anordnung mehr vorhanden ist. Das Bild unseres am Kopf- und Fussende aufgebündelten Micelles mag etwa mit den Fang-

[1]) P. SCHERRER, in ZSIGMONDYS Lehrbuch der Kolloidchemie IV, S. 394.
[2]) v. LAUE, Z. Krist. **64**, 115. 1926. [3]) O. HASSEL, Norsk Geol. Tidsskr. **10**. 1928.
[4]) P. NIGGLI, Lehrbuch der Mineralogie II, 1. Teil, S. 610, Berlin 1924.

armen einer Seeanemone verglichen werden[1]). Diese ungeordneten, fadenartigen Teilchen, die wir künftighin mit „Fransen" bezeichnen wollen, verwickeln sich mit den Fransen der Nachbarmicelle und bilden so den Zusammenhalt von Micell zu Micell, wobei unter „verwickeln" eine Betätigung der Nebenvalenzen zu verstehen ist.

Ob sich von den zahlreichen Aminosäuren der Gelatine einige besonders für die Fransen, die anderen dagegen besonders für die Einordnung in den gittermässig gefügten Teil eignen, und deshalb eine Sonderung der Kettenglieder — hier kristallin, hier amorph — stattfindet, vermögen wir nicht zu sagen, halten es auch zunächst für die nähere Ausdeutung des Bildes für unwesentlich.

An dieser Stelle ist es uns auch möglich, zu der öfters aufgeworfenen Frage Stellung zu nehmen, ob man Gelatine als ein- oder zweiphasig ansehen muss. Sehen wir vom Wasser als einem fremden Bestandteil ab, so haben wir in der Gelatine einen chemischen Bestandteil, nämlich Polypeptide, welche, kettenförmig gebaut, in der Mitte gittermässig gefügt sind, an ihren Enden aber keine oder eine mindestens sehr viel geringere Ordnung besitzen. Ob ein so gezeichnetes Gebilde als zweiphasig zu bezeichnen ist, wäre eine Frage der Wortbildung. Jedenfalls sind nach unserer Schilderung beide „Bestandteile" bei derselben Temperatur koexistent, Sprünge physikalischer Eigenschaften beim etwaigen teilweisen Übergang des einen in den anderen sind nicht zu erwarten.

2. Gequollene Gelatine.

Um die Veränderungen des Röntgenbildes der Gelatine mit der Quellung zu studieren, machten wir, ausgehend von trockener Gelatine, eine Reihe von Aufnahmen bei steigendem Wassergehalt, bis wir den maximalen Quellungszustand erreichten.

Die Trocknung der normalen Gelatine wurde durch mehrtägiges Halten auf 103 bis 105° C bis zur Gewichtskonstanz erzielt. Unter „normaler" Gelatine verstehen wir die handelsübliche Gelatine von einem Wassergehalt von etwa 15%.

Getrocknete Gelatine nahm während der Exposition nur 0·2 bis 0·3% Wasser auf, so dass es sich als unnötig erwies, das Präparat luftdicht abzuschliessen. Anders die gequollenen Präparate, deren

[1]) Wir verweisen auf unsere Veröffentlichung in Heft 34 der Naturw. 1930 (S. 754), in welcher wir eine schematische Zeichnung unserer Auffassung abgebildet haben.

Gewicht in kurzer Zeit beträchtlich abnahm. Hier erreichten wir eine Konstanz des Quellungsgrades während der Aufnahme, indem wir das Präparat alle 10 bis 15 Minuten auswechselten, was bei unserer Kamera leicht zu bewerkstelligen war.

An die Spitze unserer Überlegungen sei eine tabellarische Übersicht über die gefundenen Werte gestellt, welcher einige Abbildungen der Röntgenaufnahmen folgen.

Tabelle 2. Interferenzabstände d nach der BRAGGschen Gleichung ($n = 1$) von gequollener Gelatine (Wasser).

Bezeichnung der Ringe	Quellungsgrad						
	1 : 0 trocken	1 : 0·18 normal	1 : 0·5	1 : 2·5	1 : 3·7	1 : 4·3	1 : 12[1]
I_2	10·4	11·3	13·0	17·1	***	***	—
S	*	7·5	7·5	**	7·5	7·5	—
K	2·8	2·8	2·8	—	2·8	2·8	—
F_1	4·4	4·3	3·7	—	3·6	3·3	3.3

Die erste Vertikalspalte enthält die Bezeichnung der Ringe, während in der ersten Horizontalspalte der Quellungsgrad durch das Gewichtsverhältnis von trockener Gelatine zu Wasser angegeben ist.

An der mit * bezeichneten Stelle kann unbedenklich Unterexposition angenommen werden. Der mit ** gekennzeichnete Wert wurde nur bei Verwendung von Chromstrahlung erhalten, da bei den sonst üblichen *Cu*-Aufnahmen die Interferenz bereits nicht mehr vom

[1]) Die Aufnahme der maximal gequollenen Gelatine (1:12) zeigt ausser dem Wasserring ($d = 3·3$) noch einen zweiten Ring innen, der einem $d = 7·2$ entspricht. Dieser Ring ist sehr viel breiter als die (an derselben Stelle liegende) S-Interferenz, etwa so breit wie der F-Halo, und sehr intensiv. Eigene Aufnahmen bestätigten unsere Vermutung, diesen Halo dem Wasser zuzuschreiben, denn eine lange Exposition eines freien Wasserstrahles zeigte denselben Halo. Dieser innere Wasserhalo rührt übrigens nur von dem „weissen" Lichte her, worauf THIBAUD und TRILLAT, C. r. **189**, 751, 907. 1929, hinwiesen. Das Auftauchen dieses inneren Halos bei höherem Quellungsgrade macht es zweifelhaft, ob der Ring S tatsächlich mit steigendem Wassergehalte seine Lage unverändert beibehält, wie in Tabelle 2 angegeben wurde. Eine Andeutung für diese Überlagerung des S-Ringes durch den Halo sehen wir darin, dass der S-Ring mit steigendem Wassergehalte merklich breiter wird. An dieser Stelle bereits sei einem Zweifel an der Realität unserer Ringe begegnet, als ob auch bei den anderen Gelatineaufnahmen Interferenzen durch weisses Licht hervorgerufen seien: Eine monochromatische *Cu*-Aufnahme von gedehnter Gelatine ergab die wirkliche Existenz aller in Betracht kommenden Interferenzen.

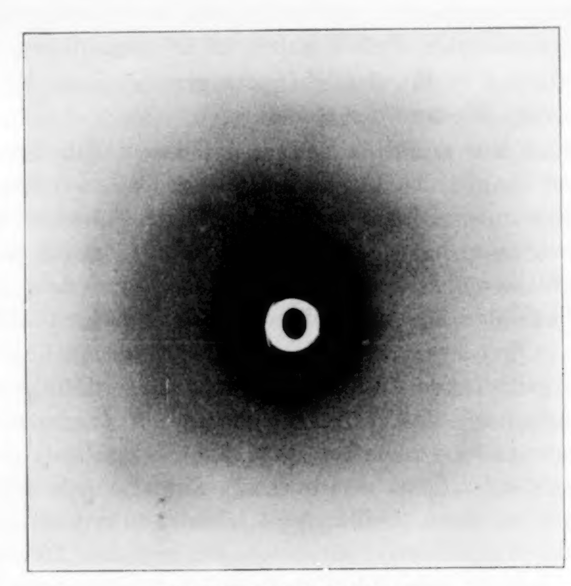


Fig. 2. Gelatine 1:0·5.

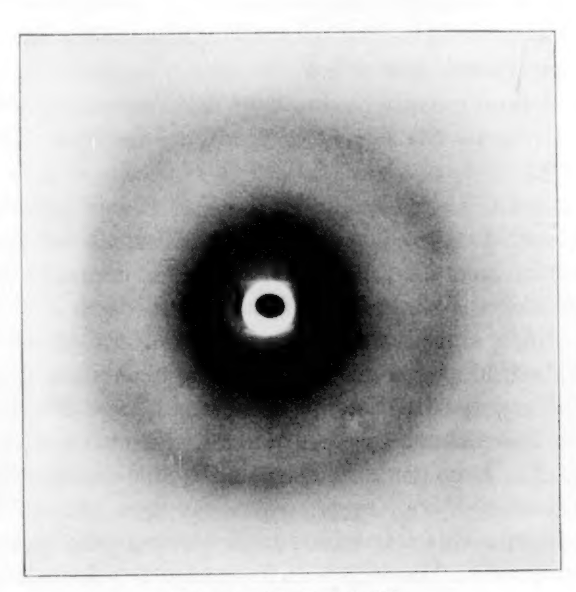


Fig. 3. Gelatine 1:12.

Primärstrahl unterschieden werden konnte, der Grund, weshalb auch die mit *** markierten Felder unbesetzt blieben.

Aus Tabelle 2 ergibt sich ein ganz verschiedenes Verhalten der Ringe unter dem Einfluss der Quellung.

Betrachten wir zunächst die „kristallinen" Interferenzen I_2, S und K. Der Ring K bleibt auch bei dem höchsten Quellungsgrad an seiner Stelle. Der Ring S soll wegen der Unsicherheit seiner Lage zu keinen Schlüssen herangezogen werden. I_2 dagegen wandert mit steigendem Wassergehalt nach innen, er kontrahiert sich. Demgemäss nimmt der aus der Braggschen Gleichung errechnete Netzebenenabstand zu.

Daraus geht hervor, dass die durch das eindringende Wasser bewirkte Aufweitung des Gitters in gewissen Richtungen bevorzugt, in anderen gar nicht vorhanden ist. Dass die Quellung der Gelatine derart „gerichtet" ist, ist mit unserem Strukturbilde im Einklang. Wenn Wasser in das Gelatinemicell eindringt, so kann es sich nur zwischen die Hauptvalenzketten einlagern und dadurch in Richtung der Nebenvalenzen aufweitend wirken. Es ist dagegen nicht anzunehmen, dass sich das Wasser zwischen die einzelnen Kettenglieder derselben Kette einlagert. Die starken Hauptvalenzbindungen stellen vielmehr im Gegensatz zu den schwachen Nebenvalenzbindungen dem eindringenden Wasser gegenüber ein starres Gerüst dar.

Dieser Befund entspricht durchaus der Vorstellung, die O. Gerngross an früheren Stellen über die Quellung der Gelatine entwickelt hat[1]).

Da somit die Abstände nur derjenigen Ebene bei der Quellung vergrössert werden können, welche nicht senkrecht zur Hauptvalenzachse liegen, müssen wir annehmen, dass eine derartige Netzebenengruppe durch den I-Ring repräsentiert wird, denn nur dieser zeigt bei der Quellung eine deutliche Kontraktion. Die Ebene senkrecht zur Achse darf hingegen nicht aufgeweitet werden, und der entsprechende Ring des Diagramms muss seine Lage bei der Quellung unverändert beibehalten, eine Forderung, die nur von dem K-Ring erfüllt wird. Die Lage des S-Ringes bei gequollener Gelatine erscheint wegen der geschilderten Komplikation mit dem inneren Wasserhalo nicht allzu sicher. Es ist indessen anzunehmen, dass sich auch dieser Ring mit steigendem Wassergehalt kontrahiert, jedoch lange nicht in

[1]) O. Gerngross, Z. angew. Ch. **38**, 88. 1925.

dem Masse, wie es der I-Ring tut. Diese Annahme wird durch die Aufnahmen gedehnter Gelatine gestützt, die wir später zeigen werden.

Wesentlich anders verhält sich der F_1-Halo bei der Quellung. Er wandert nach aussen, d. h. der zur Interferenz Anlass gebende Abstand der Teilchen wird kleiner. Auf den ersten Blick erscheint dieses Verhalten sehr sonderbar, denn man kann sich nicht vorstellen, welche Teilchen bei der Quellung näher aneinanderrücken.

Bei einer Deutung dieser Erscheinung könnte man an eine Überlagerung zweier verschiedener Interferenzen denken. Der Gelatinehalo besitzt, wie Tabelle 2 zeigt, ein d von 4·4, während die dem Wasser eigentümliche Interferenz ein d von 3·3 aufweist (vgl. S. 376). Man könnte nun auf die Vermutung kommen, dass sich in diesem Falle die Intensitäten der beiden Halos addieren und so einen mittleren Ring liefern. Je nach dem Gehalt an beiden Komponenten variiert dann die Lage der Interferenz. Um diese Möglichkeit, die auch bei Flüssigkeiten vermutet wurde[1]), zu prüfen, machten wir folgenden Versuch: Wir exponierten auf denselben Film trockene Gelatine und danach Wasser, und es zeigte sich eine ganz deutliche Trennung des Gelatine- und des Wasserhalos. Es erfolgt also keine Superposition der Intensitäten, sondern die neue Interferenz der gequollenen Gelatine ist einheitlich entstanden.

In diesem Zusammenhange ist eine Arbeit von HERTLEIN[2]) von Interesse, der besonders Mischungen von Alkohol und Wasser analysiert. Er findet, dass sich der Alkoholhalo mit steigendem Wasserzusatz nach dem Wasserhalo hinbewegt (nicht linear). Da aber beide Ringe der reinen Substanzen Alkohol und Wasser sehr weit auseinanderliegen, würde man bei Addition von Intensitäten zwei Linien sehen, die durch einen schmalen Sattel getrennt sind. Da dies nicht eintritt, folgert HERTLEIN, dass der Ursprung der Interferenz zwischenmolekularer Natur ist.

Bezüglich der Gelatine können wir dasselbe annehmen, dass also die Halos F_1 der gequollenen Gelatinepräparate durch gegenseitige Interferenz der Wasser- und der Gelatineteilchen miteinander zustande gekommen sind.

Bei der Quellung der Gelatine dringt das Wasser zum Teil in den gittermässig gefügten Teil des Micellarkristallites ein, wie aus der

---

[1]) R. W. G. WYCKOFF, Am. J. Sci. 5, 455. 1923. [2]) HERTLEIN, Z. Physik 54, 341. 1929.

anfänglich sehr starken Kontraktion des I-Ringes folgt. Gleichzeitig aber lagern sich die Wassermoleküle zwischen die aufgebündelten Fransen, denn diese Fransen stellen ja die (freibeweglichen) Enden des gittermässig angeordneten Teiles dar und müssen also auch einen grösseren Abstand voneinander bekommen, wenn die Ketten in ihrem mittleren Teile auseinandergehen. Da nun aber die Fransen im Gegensatz zu dem mittleren Kettenteil mit den Wassermolekülen interferieren, wandert der entsprechende Halo nach dem Wasserhalo hin, anstatt sich zu kontrahieren, wie es die dem mittleren Hauptteile entsprechende Interferenz I tut. Das Wasser wird sich zwar im gittermässig gefügten Teile in derselben Weise an die Kettenglieder anlagern, wie an den Fransen, aber da die Glieder der Kette im mittleren Teile geordnet sind, so sind auch die Wassermoleküle geordnet, während andererseits die zwischen den Fransen befindlichen Wassermoleküle ungeordnet bleiben.

3. Gedehnte Gelatine.

Die Dehnung der Gelatine wurde nach den Angaben von O. Gerngross[1]) vorgenommen. Ein Teil einer etwa 15 bis 16% Wasser enthaltenen isoelektrischen Gelatine wird mit 2 bis 3 Teilen Wasser 12 Stunden gequollen, bei etwa 50° C geschmolzen und auf eine blanke Glasplatte gegossen. Nach dem Erstarren schneidet man die Gelatine in Streifen von 1·5 cm Breite und 4 bis 5 cm Länge. Diese Streifen werden 24 Stunden an der Luft getrocknet und dann in 60%igen Alkohol gelegt. Nach 1 bis 2 Tagen werden die Streifen in einem Dehnapparat gedehnt. Nach wenigen Stunden bereits ist die Gelatine fest und trocken geworden, und nach dem Herausnehmen aus dem Spannapparat behält sie ihre Dehnung völlig bei.

Das Röntgenbild eines solchen Präparates zeigt deutlich den Charakter eines sogenannten „Faserdiagramms", wie es in Fig. 4 zu sehen ist.

Die Auswertung unserer Aufnahmen führt zur Aufstellung von Tabelle 3.

In dieser Tabelle bedeuten $2x$ und $2y$ die auf dem Äquator bzw. auf dem Meridian gemessenen Abstände entsprechender Interferenzpunkte. Die Grössen $2x$ für i_1 und f_2 wurden nicht direkt auf den Kupferaufnahmen in unserer Kamera vermessen, sondern nur mit Chromstrahlung bzw. in einer zylindrischen Kamera erhalten.

[1]) O. Gerngross und J. R. Katz, Koll. Z. **39**, 181. 1926.

Die Bezeichnungen der ersten Vertikalspalte werden im folgenden einzeln erklärt werden.

Wir beschreiben zunächst die Interferenzen i_1, i_2, s und k, die wir dem gittermässig gefügten Teile des Gelatinemicells zuschreiben müssen.

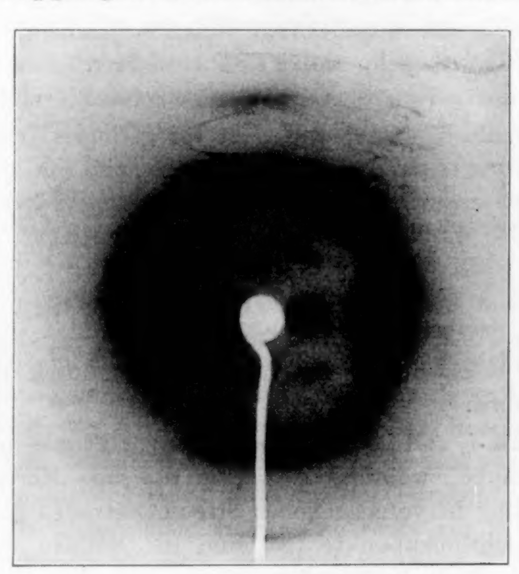


Fig. 4. Gedehnte, lufttrockene Gelatine CuK_α.

Tabelle 3[1]). Gedehnte Gelatine. CuK_α.

Bezeichnung der Interferenzen	$2x$	$2y$	d_{Bragg} in Å (bei $n=1$)
i_1	6·5	—	23·0
i_2	13	—	11·3
i_4	28	—	5·45
s	13	15·5	7·5
m	—	40	3·95
k	—	59	2·8
f_1	36	—	4·3
f_2	87	—	2·1

Die Ringe I_1 und I_2 spalten in je zwei Punkte „i_1" und „i_2" auf, die auf dem Äquator liegen. Ihr Abstand ist gleich dem Durch-

[1]) Den Dehnungsgrad anzugeben erübrigt sich, da die Dehnung nur den Grad der Aufspaltung beeinflusst, nicht aber die Lage der Interferenzen.

messer der entsprechenden Ringe der ungedehnten Gelatine (bei Präparaten desselben Quellungsgrades).

Der S-Ring spaltet in vier Schichtlinienpunkte „s" auf, die symmetrisch zur Horizontalen und Vertikalen liegen.

Der K-Ring der ungedehnten Gelatine erscheint nur noch in zwei meridionalen Sicheln, wobei sich auch hier, ebenso wie bei der Aufspaltung des S-Ringes, der Abbeugungswinkel nicht verändert.

Die Aufspaltung dieser Ringe ist bei geringen Dehnungsgraden angenähert proportional dem Dehnungsgrade, und scheint dann einem Sättigungswert zuzustreben. Unter Aufspaltung verstehen wir die Verkürzung der durch die Dehnung aus den Ringen entstandenen Sicheln.

Eine nähere Deutung dieser kristallinen Interferenzen kann im Sinne der von Polanyi und Weissenberg[1]) eingehend beschriebenen Faserstruktur erfolgen. Die Faserachse ist hier durch die Dehnungsrichtung gegeben.

Die Punkte i_1 und i_2 entsprechen einer zur Faserachse paratropen Netzebenengruppe, während sich eine diatrope Ebene durch die aus dem K-Ring hervorgegangenen Streuungsstreifen „k"[2]) kundtut. Die vier Schichtlinienpunkte „s" sind die Reflexe einer Ebenenschar, welche einen bestimmten Winkel mit der Faserachse einschliessen.

Bevor wir nun zur numerischen Auswertung des Diagramms schreiten, möge erst das Verhalten des F-Halos mit der Dehnung beschrieben werden.

Infolge einer nahezu völligen Aufhellung in der Faserachse konzentriert sich die gesamte Intensität auf die beiden äquatorialen Sicheln. Der Charakter dieser beiden Sicheln als von dem F-Halo herrührend macht sich in dem langsamen Abfall der Intensität nach beiden Seiten hin bemerkbar. Sehen wir zunächst von der Deutung der Verdickungen an der Innenseite der Sicheln (vgl. Fig. 4) ab, so hat der aufgespaltene Halo ein Aussehen, wie es auch bei anderen Substanzen unter besonderen Verhältnissen gefunden ist. Es sind dies die Röntgenaufnahmen kristallin-flüssiger Substanzen im Magnet-

[1]) Polanyi, Z. Physik 7, 149. 1921. Weissenberg, Z. Physik 8, 20. 1922.
[2]) Da die Orientierung der Kristallite nur mit einer merklichen Streuung erfolgt, zeigt auch das Röntgendiagramm einen Streuungseffekt. Die Punkte eines idealen Faserdiagramms werden dann zu Streuungsstreifen auseinandergezogen.

felde, wie sie von W. KAST[1]) sowie von P. W. GLAMANN, K. HERRMANN und A. H. KRUMMACHER[2]) beschrieben sind.

Die flüssigen Kristalle besitzen einen langgestreckten Bau, und die Querdimension dieser langen Moleküle gibt zur Interferenz Anlass. Im Magnetfelde spaltet der Flüssigkeitsring in zwei Sicheln auf, die senkrecht zur Richtung des Feldes liegen. Die Moleküle stellen sich also in die Richtung des magnetischen Feldes ein.

Der Halo der Gelatine spaltet ganz analog in zwei Sicheln auf, welche rechts und links von der Ebene liegen, die durch Röntgenstrahl und Dehnungsrichtung dargestellt ist. Hier wie bei den kristallinflüssigen Substanzen handelt es sich um Gruppen von anisodimensionalen Molekülen, welche parallel gepackt sind, jedoch keine dreidimensionale Ordnung im Sinne eines Kristallgitters aufweisen. Es ergibt sich das Bild der „dichtesten Stäbchenpackung", welche für den Röntgenstrahl als „räumliches Strichgitter" wirkt. Auch hier bei der Gelatine stimmt der Durchmesser der aufgespaltenen Sicheln mit dem Durchmesser des Halos vor der Dehnung überein. Durch die Dehnung ist also bezüglich des amorphen „Bestandteiles" eine weitgehende Parallelisierung eingetreten, die der Parallelorientierung der einen Achse des gittermässig geordneten Teiles zur Seite tritt. Die vorher ungeordneten Fransen, die zur Interferenz F Anlass geben, haben sich durch die Dehnung ebenso wie die Hauptvalenzketten des „kristallinen Bestandteiles" in die Dehnungsrichtung eingestellt.

Nun zeigt aber unser Diagramm noch weitere Komplikationen. Die oben beschriebene Degenerierung des Halos zu zwei äquatorialen Sicheln überlagert sich offenbar mit zwei weiteren Interferenzen kristallinen Ursprungs.

Einmal sehen wir auf der Innenseite der f-Sicheln auf dem Äquator zwei weitere Faserpunkte, die aber so dicht in den Halo hineingehen, dass eine einwandfreie Isolierung dieser „i_4"-Punkte auch bei sorgfältiger Photometrierung sehr erschwert ist. Das Densogramm der gedehnten Gelatine lässt keine Trennung dieser Punkte vom Halo erkennen, wie Fig. 5 zeigt.

Indessen macht sich ein Einfluss dieser Punkte dadurch bemerkbar, dass das Maximum der Schwärzungskurve auf dem Densogramm weiter nach innen rückt, obwohl die eigentlichen Sicheln

[1]) W. KAST, Ann. Physik 83, 418. 1927. [2]) P. W. GLAMANN, K. HERRMANN und A. H. KRUMMACHER, Z. Krist. 74, 73. 1930.

ihren gegenseitigen Abstand gegenüber dem Durchmesser des Halos der ungedehnten Gelatine beibehalten haben. Wir glauben aber trotzdem, eine relativ genaue Angabe machen zu können (siehe Tabelle 3). Ob allerdings diese i_4-Punkte die vierte Ordnung der i_1-Punkte darstellen, wie es durch den Index angedeutet wird, können wir nicht mit Sicherheit sagen, wir vermögen auch keinen Grund anzugeben, weshalb dann die dritte Ordnung ausgelöscht ist.

Ausserdem aber erkennt man meridional infolge der durch die Ausrichtung des Halos an dieser Stelle bedingten Aufhellung einen weiteren scharfen Streuungsstreifen, den wir kristallinen Ursprungs festlegen und der diatropen Ebene zuerkennen können. Die Ver-

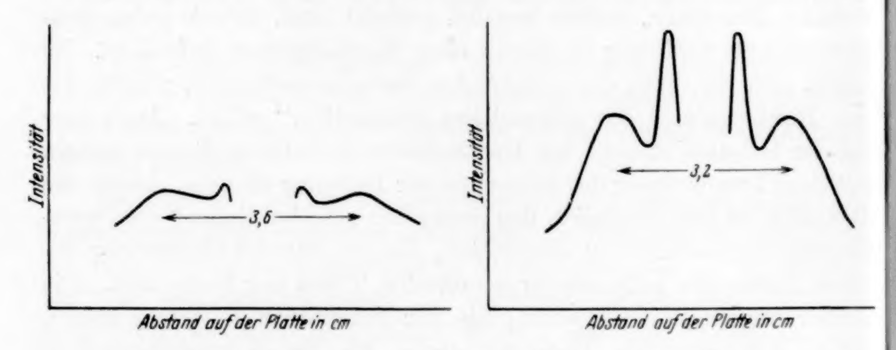


Fig. 5. Densogramm der ungedehnten und der gedehnten Gelatine.

waschenheit der Reflexe lässt keinen bündigen Schluss über ihre Herkunft zu. R. O. Herzog[1]) z. B. nimmt bei der Diskussion des Röntgenbildes des Kollagens — welches also nach Katz und Gerngross identisch ist mit dem Bilde gedehnter Gelatine — an, dass diese beiden Streuungsstreifen m und k höhere Ordnungen der diatropen Ebene darstellen, deren niedere Ordnung allerdings ausgelöscht ist. Diese Auffassung bereitet aber dem Verständnis gewisse Schwierigkeiten, so dass es gewagt erscheint, daraus etwa einen Identitätsabstand in der Faserachse zu berechnen.

Die Überlegungen betreffs Auswertung der im Vergleich zu anderen Faserdiagrammen relativ wenigen Reflexe führen nun zu folgendem Ergebnis.

Die Punkte i_1 und i_2 scheinen von derselben paratropen Ebene herzurühren, wie wir bereits durch den Index angedeutet haben, also

[1]) R. O. Herzog, Ber. Dtsch. chem. Ges. **59**, 2487. 1926.

die erste und zweite Ordnung darzustellen. Die Sinus ihrer Reflexionswinkel stehen im Verhältnis 1:2. Doch muss gesagt werden, dass diese Annahme infolge des verwaschenen Charakters der Punkte keine so grosse Sicherheit in sich trägt, um mehr als hypothetischen Charakter zu besitzen. Aus der Lage der i_1-Punkte errechnet sich, wie aus Tabelle 4 zu ersehen ist, ein Netzebenenabstand von 23 Å.

Das beste Ergebnis numerischer Art liefern noch die s-Punkte, denn sie gestatten uns nach der bekannten Polanyischen Schichtlinienbeziehung[1]) den Identitätsabstand längs der Faserachse anzugeben. Es ergibt sich ein Identitätsabstand von 9·5 Å. Die kristallinen Interferenzen sind indes nicht zahlreich genug, um sichere Angaben über das Kristallsystem machen zu können.

Auch die Überlegung, welches die Grösse des kristallographischen Elementarkörpers ist, kann nur mit Hilfe wenig sicherer Annahmen durchgeführt werden. Bei der geschilderten Ungleichheit der einzelnen Kettenglieder wiederholt sich der röntgenographische Elementarbereich keineswegs exakt, sondern nur ungefähr, so dass hier der Begriff des Elementarkörpers nur mehr eine geometrische Bedeutung zu besitzen scheint. Wir wollen deshalb auf eine nähere Diskussion dieser Frage verzichten, denn sie scheinen uns nicht geeignet zu sein, unsere Kenntnis vom Bau des Gelatinemicells wesentlich zu vertiefen.

Von besonderer Wichtigkeit aber ist es für uns, dass das Dehnungsdiagramm im Zusammenhange mit der Deutung, die wir ihm gegeben haben, unser Bild von dem Gelatinemicell erheblich zu stützen scheint. Die gleichzeitige Ausrichtung des amorphen wie des kristallinen „Bestandteiles“ zeigt, dass die beiden „Bestandteile“ mechanisch miteinander verbunden sein müssen. Ferner kann der Zusammenhalt zwischen den Fäden und dem gittermässig gefügten Teil nicht beliebig sein, in dem Sinne, dass der „amorphe Bestandteil“ auf allen Seiten des Kristallits gleichmässig aufgewachsen ist. Um nämlich die gleichsinnige Drehung aller Kristallite hervorzurufen, wie dies aus dem Röntgenbilde hervorgeht, ist ein gerichtetes Aufwachsen der Fransen an zwei entgegengesetzten Flächen des Kristallits notwendig. Da weiterhin die Richtung, in welche der Kristallit sich einstellt, diejenige der starken Hauptvalenzbindung ist, so bleibt für die Er-

[1]) Es ist $J = \frac{\lambda}{\sin \mu}$, wobei J = Identitätsperiode auf der Drehachse und μ der Winkelabstand der ersten Schichtlinie vom Äquator ist.

klärung dieser gleichzeitigen Ausrichtung beider „Bestandteile" nach unserer Ansicht kaum eine andere Möglichkeit, als dass die Anlagerung bzw. Verwachsung der Fransen am Kopf- und Fussende des Micells erfolgt, dass also die Fransen die Fortsetzung der Hauptvalenzketten über den gittermässig gefügten Teil hinaus darstellen. Bei der Dehnung der Gelatine werden die Fransen, nach unserer Auffassung also die freien Enden des eigentlichen Kristallits, in die Dehnungsrichtung orientiert und ziehen das gesamte Micell in dieselbe Richtung mit, so dass nun die Hauptvalenzrichtung der Gelatinemicelle identisch geworden ist mit der Dehnungsrichtung.

III. Allgemeine Betrachtungen über den Gel- und Solzustand.

Nachdem wir im vorhergehenden gezeigt haben, dass sich unsere röntgenographischen Versuche in guter Übereinstimmung mit dem Strukturbild der Gelatine befinden, welches wir eingangs beschrieben hatten, könnten wir nun den Versuch unternehmen, den Gel- und Solzustand der Gelatine im Zusammenhang mit den Ergebnissen zu betrachten, die von anderer, auch nicht röntgenographischer Seite über dieses Gebiet vorliegen.

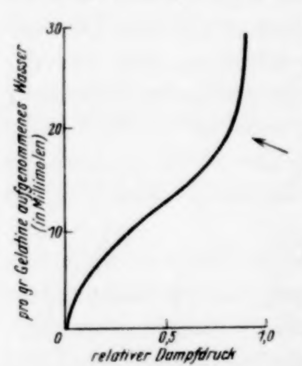


Fig. 6. Dampfdruckisotherme von Gelatine bei der Quellung in Wasser[1]).

Die Kombination der Ergebnisse der Röntgenanalyse gedehnter Gelatine mit den Aufnahmen, wie sie von gequollener Gelatine erhalten wurden, versetzt uns in die Lage, aus diesen rein röntgenographischen Daten mit grosser Wahrscheinlichkeit den Verlauf der Dampfdruckisotherme darzustellen und so ein anschauliches Bild vom Gesamtverlauf der Quellung zu erhalten.

Unter Isotherme versteht man die Kurve, welche den Zusammenhang von Wassergehalt und Dampfdruck angibt (Fig. 6).

Die Kurve hat einen deutlichen Knick, wenn der Wassergehalt etwa 20 bis 30% beträgt. Das Quellungswasser wird scheinbar nicht einheitlich gebunden. Bis zum Knickpunkt erfolgt eine starke Wärmeentwicklung, die mit grösserem Wassergehalt sehr gering wird. Auch der Quellungsdruck weist an dieser Stelle einen deutlichen Knick auf. Endlich ist der Punkt durch die Art der Quellung ausgezeichnet,

---

[1]) Aus Freundlich, Lehrbuch der Kapillarchemie, 3. Aufl.

wie man den entsprechenden Wassergehalt erreichen kann. Die Gelatine nimmt aus einer mit Wasserdampf gesättigten Atmosphäre gerade 20 bis 30% Wasser auf, und eine weitere Quellung gelingt dann nur durch Einbringen der Gelatine in flüssiges Wasser. Dann nimmt die Gelatine das 8- bis 10fache ihres Gewichts an Wasser auf, nach Arbeiten von CHIARI sogar das 15- bis 16fache[1]). Das Quellungsmaximum ist sehr stark von der thermischen Vorgeschichte abhängig.

Bis zum Knickpunkt der Kurve lagert sich das Wasser in den gesamten Micellarkristallit ein, in den gittermässig gefügten Teil wie zwischen die Fransen an den beiden Enden der Ketten. Das weiter hinzutretende Wasser, welches nun flüssig sein muss, um noch von der Gelatine gebunden zu werden, lagert sich hauptsächlich aussen an, indem es von den noch vorhandenen geringen Restvalenzen gehalten wird. Diese sehr lose Anlagerung von Wasser ist durch das Vorhandensein der Fransen sehr begünstigt, welche infolge ihrer Länge einen sehr viel grösseren Wirkungsbereich bindungsfähiger Restvalenzen besitzen, als es ein nicht ausgefranster Micellarkristallit haben würde. Die im trockenen Zustand verbogenen und ungeordneten Fransen werden sich bei der Wasseraufnahme langsam wieder aufrichten, so dass dadurch das gesamte Micell verlängert wird und so auffallend viel Wasser zu binden vermag.

Mit dieser Darstellung der Quellung befinden wir uns in guter Übereinstimmung mit J. EGGERT und J. REITSTÖTTER[2]), welche im Anschluss an Messungen des osmotischen Druckes das Bild der Gelatine im Gel- und Solzustande beschreiben. Die genannten Autoren kommen zu dem Schluss, dass das zuerst von den Micellen aufgenommene Wasser das Innere der Micelle durchdringt (unter merklicher Kontraktion des Wassers), und dass sich weitere Wassermengen in Gestalt von Hüllen anlagern. In unserem Sinne würde der feste Zusammenhalt der Hüllen mit dem Micellarkristallit durch die am Kopf- und Fussende der Micelle befindlichen Fransen erfolgen. Die letzten Wassermengen sind nach EGGERT und REITSTÖTTER in den „Kapillaren und Vacuolen“ des Gelatinegels enthalten, sind also zwischen den mit Wasser gesättigten Micellen sehr lose gebunden.

Wir stimmen also mit EGGERT und REITSTÖTTER völlig überein, wenn wir annehmen, dass im Gelzustande die Gelatine kein freies Wasser enthält.

---

[1]) R. ZSIGMONDY, Kolloidchemie V, 2. Teil, S. 229. Leipzig 1927. [2]) J. EGGERT und J. REITSTÖTTER, Z. physikal. Ch. **123**, 363. 1926.

Anders ist dies in verdünnten, etwa bis 0·5 % igen Solen, die auch bei Zimmertemperatur nicht mehr zu gelatinieren vermögen. Die Micellarkristallite sind in diesen verdünnten Solen völlig mit Wasser gesättigt, auch die Fransen haben alle ihre bindungsfähigen Restvalenzen mit Wasser abgesättigt. Das darüber hinaus enthaltene Wasser kann nicht mehr gebunden werden, so dass es frei beweglich bleibt.

Im Zusammenhang hiermit lässt sich auch die von H. Freundlich und W. Seifriz[1]) an einem 0·5 % igen Gelatinesol gefundene Formelastizität verstehen. Zur Erklärung dieser Erscheinung können lediglich Reibungskräfte nicht herangezogen werden, denn diese vermögen keine potentielle Energie aufzuspeichern. Wohl aber ist eine solche geringe Aufspeicherung von potentieller Energie bei Drehbewegung der Micelle denkbar. Eine am Rande des Micells angreifende tangentiale Kraft übt auf das gesamte Micell ein Drehmoment aus. Als Widerstand gegen diese Drehbewegung könnte man die an der entgegengesetzten Seite des Micells etwa noch haftenden Fransen ansehen, welche noch dem Bindungsbereich der Nachbarmicelle angehören. Beim Aufhören der treibenden Kraft kann dann eine im angedeuteten Sinne rücktreibende Kraft wohl verstanden werden, welche der Formelastizität des Sols entsprechen würde. Diese Erklärung stimmt mit der von Eggert und Reitstötter vertretenen Ansicht überein, dass in einem derartigen Sol, welches also nur zum Teil frei bewegliches Wasser enthält, die grossen, mit Wasser gesättigten Micelle noch nicht völlig frei beweglich sind, und dadurch den Elastizitätseffekt hervorrufen. Unser Bild führt also diese Erklärung in bezug auf Anschaulichkeit etwas weiter.

Bezüglich der mechanischen Eigenschaften der Gelatine seien die Bestimmungen der Reissfestigkeit der Gelatine von Bergmann und Jakobi[2]) erwähnt. Diese Autoren prüfen auf Grund einer Beobachtung von O. Gerngross[3]), dass gedehnte Gelatine in der Dehnungsrichtung spaltbar ist[4]), die Reissfestigkeit gedehnter und ungedehnter Gelatine und finden dabei die erwartete Verfestigung in der Dehnungsrichtung. Dieser Effekt ist nach unserem Bilde sehr verständlich, denn nach der Dehnung liegen in Richtung der Dehnung alle oder der grösste Teil der Hauptvalenzbindungen, während senkrecht hierzu keine oder nur wenige solch starker Bindungen angenommen werden müssen.

---

[1] H. Freundlich und W. Seifriz, Z. physikal. Ch. **104**, 233. 1922. [2]) Bergmann und Jakobi, Koll. Z. **49**, 47. 1929. [3]) O. Gerngross und J. R. Katz, Koll. Z. **39**, 180. 1926. [4]) D. h. die Spaltrisse liegen in der Dehnungsrichtung.

Eine Vervollständigung des Bildes der mechanischen Eigenschaften der Gelatine leitet über zu unserer Schlussbetrachtung, die wir bezüglich der weitgehenden Ähnlichkeit der Röntgenbilder von gedehnter Gelatine mit denen von Kollagen — dem Ausgangsmaterial zur Gewinnung von Gelatine — anstellen wollen.

Nach dem Bilde, welches wir von der Gelatine entworfen haben, sind im Gel die Zentren der Micelle, d. h. die „kristallinen Kerne", diskret und ungeordnet verteilt, während die daran haftenden Fransen die flexible Verbindung von Kern zu Kern herstellen. Es liegt hier nahe, ein aus der technischen Mechanik stammendes Bild zum Vergleich heranzuziehen. Bei der Konstruktion von räumlichen Gebilden, wie Dächern, Brücken usw. bedient man sich des Begriffes des „räumlichen Fachwerks". Die Elemente des „räumlichen Fachwerks" sind einmal die „festen Punkte" und andererseits die „Bänder und Streben", welche die Verbindungslinien dieser „festen Punkte" darstellen und mehr oder weniger elastisch wirken. In Analogie mit diesem Bilde können wir die „kristallinen Kerne" der Gelatinemicelle in Parallele setzen mit den „festen Punkten" und die Fransen mit den „Bändern und Streben". Es ist ersichtlich, dass, wenn man die ungleich viel geringere Festigkeit und die grössere Biegsamkeit der Fransen im Gegensatz zu den „Bändern und Streben" in Betracht zieht, auf diese Weise eine sehr anschauliche Ähnlichkeit zwischen der Textur der Gelatinemicelle und dem „räumlichen Fachwerk" angenommen werden kann.

In der ungedehnten Gelatine liegen, wie beschrieben, die „festen Punkte" wahllos durcheinander, was eine ebenso regellose Lage der „Bänder und Streben" bedingt. Anders beim Kollagen. Hier hat offenbar der Wachstumsvorgang bereits eine hochgradige Ordnung und Ausrichtung der Micelle, d. h. also der „festen Punkte", wie der „Bänder und Streben" vorgenommen und auf diese Weise erreicht, dass der so entstehende Bau die für seinen Zweck erforderlichen Eigenschaften erhält, nämlich grosse Festigkeit in der einen Richtung, verbunden mit grosser Biegsamkeit in der dazu senkrechten Richtung.

Der Übergang von Kollagen und Gelatine beim Kochen wird aus dieser Schilderung verständlich und entspricht in der hier weiter geführten Form der Ansicht von O. Gerngross[1]), dass dieser Über-

[1]) O. Gerngross, Graf O. Triangi und P. Koeppe, Ber. Dtsch. chem. Ges. **63**, 1603. 1930.

gang nicht strukturchemischen, sondern nur dispersoidchemischen Charakters ist. Die Bildung von Gelatine aus dem Kollagen besteht im wesentlichen darin, dass die im Kollagen vorhandene Ordnung der „festen Punkte" und „Bänder und Streben" durch das Kochen vernichtet wird. Hierbei werden nur Nebenvalenzen aufgehoben. Da bei der Dehnung der Gelatine die Bauelemente dieselbe Ordnung einnehmen wie sie beim Kollagen vorhanden ist, ist es verständlich, dass gedehnte Gelatine dasselbe Röntgenbild ergibt, wie das faserige Kollagen.

IV. Zusammenfassung.

Das Röntgenbild der ungedehnten, lufttrockenen Gelatine wird durch Auffindung zweier neuer Interferenzen vervollkommnet (vgl. Tabelle 1, S. 375).

Es wird eine röntgenographische Analyse der Quellung der Gelatine in Wasser sowie der Dehnung der Gelatine durchgeführt.

Auf Grund dieser röntgenographischen Daten wird ein Strukturbild der Gelatine entwickelt, welches dem von K. H. Meyer und H. Mark[1]) für andere hochmolekulare Substanzen geforderten Aufbau mit einigen Modifikationen zur Seite zu stellen ist. Es ergibt sich das Bild des „ausgefransten" Micells.

Die Ausdehnung dieses Bildes auf die mechanischen und elastischen Eigenschaften des Gelatinegels und -sols befindet sich in Übereinstimmung mit den Ergebnissen anderer Forscher. Auch die Entstehung der Gelatine aus dem Kollagen findet eine anschauliche Erklärung, sowie weiterhin der texturelle Aufbau des Kollagens selbst.

Der grösste Teil der Aufnahmen wurde mit der Hochspannungsapparatur des Mineralogischen Instituts der Technischen Hochschule angefertigt.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaften danken wir an dieser Stelle für die Überlassung einer Metallröntgenröhre nach Selmayr-Ott.

---

[1]) Siehe S. 371, Anmerkung 1, K. H. Meyer und H. Mark, loc. cit.

Berlin-Charlottenburg, Techn. Hochschule, Institut f. Physikal. Chemie, Juli 1930.

Die Basis der chemischen Atomgewichte.

Ein Vorschlag

von

Aristid v. Grosse.

(Eingegangen am 28. 9. 30.)

$He^4 = 4{\cdot}0000$ wird als Basis der Atomgewichte vorgeschlagen und mit den Bezugsgrössen $O = 16$, $O^{16} = 16$, und $H = 1$ verglichen.

Durch die Entdeckung der beiden Sauerstoffisotope O^{18} und O^{17} [1]) hat sich die bisher eindeutige Bezugsgrösse der Atomgewichte gespalten: in eine chemische mit $O = 16$, die ausser den chemischen auch den physikochemischen Messungen zugrunde liegt, und eine physikalische mit $O^{16} = 16$, auf die vor allem die massen- bzw. bandenspektroskopischen Ergebnisse bezogen werden.

Diese Spaltung wird sich auf die Dauer unhaltbar erweisen. Die Beibehaltung von $O = 16$ bringt für den Physiker Komplikationen, und in der Tat ist diese Basis von den Physikern bereits aufgegeben. $O^{16} = 16$ hat Nachteile für den Chemiker, da es als solches physikochemischen Messungen nicht zugänglich ist: man müsste sich ausschliesslich auf rein physikalische Methoden stützen.

Es sind daher Bestrebungen vorhanden, auf die alte Bezugsgrösse $H = 1$ zurückzugehen. Dieses würde aber eine beträchtliche Änderung aller Atomgewichte (vgl. Tabelle 2) und damit die Notwendigkeit zur Änderung aller für den praktischen Gebrauch bestimmten Atomgewichtstabellen mit sich bringen, eine Schwierigkeit, die kaum zu überwinden ist. Weiter würde der Zusammenhang zwischen dem Atomgewicht eines Isotops und der Zahl der in seinem Kern enthaltenen Protonen (Massennummer) und Elektronen nicht mehr unmittelbar zu erkennen sein [2]). Auch würde ein Isotopengemisch nicht sofort als solches erkennbar sein.

Es sei hiermit der Vorschlag zur Diskussion gestellt, die Atomgewichte auf $He^4 = 4{\cdot}0000$ zu beziehen. Dieses System würde in gleicher Weise wie die Beziehung auf $O^{16} = 16$ theoretisch einwandfrei sein und ebenfalls nur praktisch belanglose Änderungen der bisherigen Atomgewichte erfordern, also für die Einführung keine Schwierig-

[1]) W. F. Giauque und H. L. Johnstone, 1929. [2]) Z. B. Sn^{120} und Hg^{200} (Anzahl der Protonen = 120 bzw. 200) hätten auf der Basis $H = 1$ die Atomgewichte 118·98 bzw. 198·47.

keiten bieten. He^4 als Bezugsgrösse hätte aber den Vorteil, dass es als reine Atomart gewinnbar[1]) und daher physikochemischen Messungen zugänglich ist. Durch die besondere Bedeutung des *He*-Kerns (α-Teilchens) beim Aufbau der Elemente[2]) ist diese Basis auch atomtheoretisch ausgezeichnet[3]). So bringen die darauf bezogenen Atomgewichte die Gesetzmässigkeiten des Kernaufbaus deutlicher zum Ausdruck, z. B. ist für Atomarten vom Typus $4\,n$, wie in Tabelle 1 gezeigt ist, die Differenz zur nächsten ganzen Zahl unmittelbar die Bildungsenergie E des betreffenden Isotops aus *He*-Atomen (bzw. α-Teilchen und Elektronen).

Tabelle 1. Atomarten vom Typus $4\,n$.

Atomart	n	$O^{16} = 16$	$He^4 = 4$	E in Milligramm je Grammatom
He^4	1	4·00216	4·0000	—
C^{12}	3	12·0036	11·9971	2·9
O^{16}	4	16·0000	15·9914	8·6
A^{40}	10	39·971	39·949	51
Kr^{80}	20	79·926	79·884	116
Sn^{120}	30	119·912	119·847	153
Hg^{200}	50	200·016	199·908	92

Zum Schluss seien die Atomgewichte einiger Elemente bezogen auf die verschiedenen diskutierten Grundeinheiten zum Vergleich zusammengestellt (Tabelle 2).

Tabelle 2.

Element	$O = 16$	$O^{16} = 16$	$H = 1$	$He^4 = 4$
H	$1{\cdot}007_6$	$1{\cdot}0077_8$	1·0000	$1{\cdot}007_2$
C	$12{\cdot}00_2$	$12{\cdot}003_6$	$11{\cdot}91_1$	$11{\cdot}99_7$
N	$14{\cdot}00_6$	$14{\cdot}00_8$	$13{\cdot}90_0$	$14{\cdot}00_2$
O	16·0000	$16{\cdot}001_7$	$15{\cdot}87_6$	$15{\cdot}99_3$
Pb	207·21	207·23	205·61	207·12
Bi	209·00	209·02	207·39	208·91
Th	232·12	232·15	230·33	232·00
U	238·14	238·17	236·33	238·01

[1]) Aus radioaktiven Mineralien auch dann, falls das gewöhnliche Helium sich als Isotopengemisch (ähnlich dem O, N und C) erweisen sollte. [2]) Versuche von Sir E. Rutherford und J. Chadwick, Kerntröpfchentheorie von G. Gamow, 1930. [3]) Vgl. Stephan Meyer (Naturw. **15**, 623. 1927), für den aber $\frac{O}{16}$ mit $\frac{He}{4}$ wegen des damals nicht genauer bekannten Atomgewichts des Heliums identisch war.

Berlin, den 17. August 1930.